Über die Einlagerung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Graphit und Metalldichalkogenide

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Eckhard Bayer
aus Tübingen

1970

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547603_0121

Über die Einlagerung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Graphit und Metalldichalkogenide

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Eckhard Bayer
aus Tübingen

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juni 1970

Dekan : Professor Dr. W.Rüdorff
1. Berichterstatter : Professor Dr. W.Rüdorff
2. Berichterstatter : Privatdozent Dr. E.Stumpp

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. W. R ü d o r f f,

möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, für die bei der Ausführung erwiesene Unterstützung, sowie für die vielseitige Förderung aufrichtig danken.

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

		Seite
1	E I N L E I T U N G	5
1.1	Struktur und Reaktionsvermögen des Graphits	5
1.2	Metallgraphitverbindungen	7
1.3	Aufgabenstellung	15
2	A L L G E M E I N E R T E I L	17
2.1	Graphiteinlagerungsverbindungen	17
2.1.1	Ausgangssubstanzen	17
2.1.2	Calciumammingraphitverbindungen	18
2.1.2.1	Reaktion von Graphit mit blauer Calcium-Ammoniaklösung	18
2.1.2.2	Reaktion von Graphit mit konzentrierter, bronzefarbener Calcium-Ammoniaklösung	24
2.1.2.3	Reaktion von Graphit mit konzentrierter Lithium-Ammoniaklösung	27
2.1.2.4	Reaktion von Kaliumgraphit mit CaJ_2	28
2.1.3	Versuche mit Neutralkomplexen des 2,2'-Dipyridyls	29
2.1.4	Darstellung von Graphiteinlagerungsverbindungen mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Lösungsmittel	31
2.1.4.1	Radikallösungen des HMPT	31
2.1.4.2	Reaktion von Graphit mit Lithium- und Natrium-HMPT-Lösungen	31
2.1.4.3	Reaktion von Graphit mit Kalium-HMPT-Lösung	4o

Seite

2.2 Metalldichalkogenid-Einlagerungsverbindungen 43

2.2.1 Ausgangssubstanzen 43

2.2.2 Strukturen von TiS_2, MoS_2 und WS_2 43

2.2.3 Reaktion von TiS_2, MoS_2 und WS_2 mit Naphthalin-Kalium 46

2.2.4 Reaktion von WS_2 mit Naphthalin-Natrium 51

2.2.5 Reaktion von WS_2 mit Naphthalin-Lithium 54

2.2.6 Reaktion von MoS_2 mit einer Lösung von Lithium in HMPT 54

2.2.7 Gründe für die unterschiedliche Reaktivität von Naphthalin-Alkali-THF-Lösungen 57

3 E X P E R I M E N T E L L E R T E I L 62

3.1 Ausgangssubstanzen 62

3.1.1 Wirtsgitter 62

3.1.2 Metalle 63

3.1.3 Organische Reagenzien 63

3.1.4 Lösungsmittel 63

3.2 Umsetzungen 64

3.3 Analysen der dargestellten Präparate 65

3.3.1 Calciumammingraphitverbindungen 65

3.3.1.1 Mit blauer Ca-NH_3-Lösung dargestellte Verbindungen 65

3.3.1.2 Mit konzentrierter Ca-NH_3-Lösung dargestellte Verbindungen 67

3.3.1.3 Analyse des Produkts der Reaktion $[C_{12}]_{Gr}K(NH_3)_2 + CaJ_2$ 69

Seite

3.3.2 Analysen der Alkali-HMPT-Graphit-verbindungen 7o

3.3.2.1 Lithium-HMPT-Graphitverbindungen 7o

3.3.2.2 Natrium-HMPT-Graphitverbindungen 72

3.3.2.3 Kalium-HMPT-Graphitverbindungen 73

3.3.3 Metalldichalkogenid-Einlagerungs-verbindungen 74

3.3.3.1 Analysen der WS_2-Verbindungen 74

3.3.3.2 Analyse der MoS_2-Verbindung 76

3.3.3.3 Analyse der TiS_2-Verbindung 78

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S 79

1 EINLEITUNG

1.1 Struktur und Reaktionsvermögen des Graphits

Graphit ist bekanntlich auf Grund seiner Kristallstruktur und der besonderen Bindungsverhältnisse im Graphitgitter zur Bildung zahlreicher "Einlagerungsverbindungen" befähigt.

Die Kristallstruktur des Graphits ist aus Abbildung 1 zu ersehen. Die C-Atome bilden im Graphit ein typisches Schichtengitter. Innerhalb der Schichten ist jedes C-Atom durch sp^2-Hybridisierung mit drei weiteren C-Atomen unter Ausbildung starker homöopolarer Bindungen verbunden. Der C-C-Abstand innerhalb der Schichten beträgt 1,42 Å. Dagegen ist der Abstand von Schicht zu Schicht mit 3,35 Å bedeutend größer. Die vierten Valenzelektronen der C-Atome sind nicht in bestimmten Bindungen lokalisiert, sondern sie gehören der ganzen Schicht an, ähnlich wie die π-Elektronen in einem aromatischen Molekül. Diesen freien Elektronen verdankt der Graphit seine hohe elektrische Leitfähigkeit, seinen anomal großen Diamagnetismus und seine Fähigkeit, anderen Partnern gegenüber als Elektronendonator oder als Elektronenakzeptor zu fungieren, wobei es dann zur Bildung der Graphiteinlagerungsverbindungen kommt. Die C-Schichten bleiben in den Graphitverbindungen mit praktisch dem gleichen C-C-Abstand unverändert erhalten, nur der Abstand der Schichten voneinander vergrößert sich durch den eingelagerten Reaktionspartner, wobei Abstände bis zu 1o Å auftreten können.

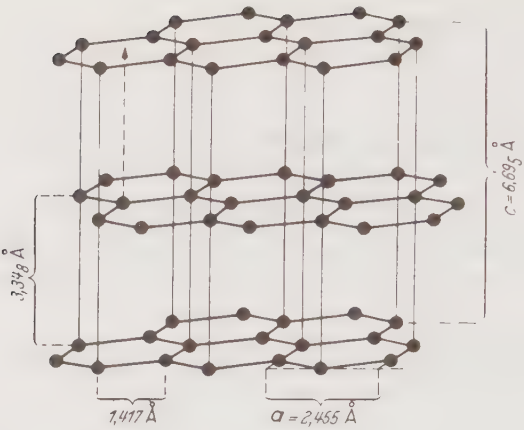


Abb. 1: Kristallstruktur des Graphits

Als Elektronendonator reagiert der Graphit bei der Bildung der Graphitsalze z.B. $[C_{24}]^{+}_{Gr}HSO_4^{-} \cdot 2\ H_2SO_4$ und der Metallhalogenid-Einlagerungsverbindungen wie $[C_{27}]^{+}_{Gr}AlCl_4^{-} \cdot 2\ AlCl_3$, die beide in Gegenwart starker Oxidationsmittel entstehen. Gegenüber stark elektropositiven Metallen wirkt Graphit dagegen als Elektronenakzeptor: er nimmt Elektronen vom Metall in sein Leitfähigkeitsband auf, so daß auch die Metall-Graphitverbindungen mit einer polaren Grenzstruktur Graphit^{-} Me^{+} formuliert werden können.
Mit diesen Verbindungen befaßt sich die vorliegende Arbeit.

1.2 Metallgraphitverbindungen

Am längsten bekannt sind Kalium- Rubidium- und Caesium-Graphit. Sie entstehen nach FREDENHAGEN[1] bei der Einwirkung der geschmolzenen oder dampfförmigen Metalle K, Rb und Cs auf Graphit bei 200 bis 250°C. Die alkalireichsten Verbindungen mit der angenäherten Zusammensetzung $[C_8]_{Gr}Me$ sehen bronzefarben aus. Bei höherer Temperatur oder bei nicht genügendem Angebot an Metall entstehen blaue bis blauschwarze, alkaliärmere Verbindungen $[C_{24}]_{Gr}Me$, $[C_{36}]_{Gr}Me$, $[C_{48}]_{Gr}Me$, usw.

Strukturbestimmungen von SCHLEEDE und WELLMANN[2] sowie von RÜDORFF und SCHULZE[3] haben ergeben, daß in der bronzefarbenen Verbindung $[C_8]_{Gr}Me$ je eine Alkalischicht zwischen die unverändert gebliebenen C-Schichten eingelagert ist, in den alkaliärmeren Verbindungen folgt erst nach jeder 2., 3. bzw. 4. C-Schicht eine Alkalimetallschicht. Wie bei anderen Graphitverbindungen erfolgt also auch die Einlagerung des Alkalimetalls "stufenweise". Die einzelnen Verbindungen oder Phasen werden entsprechend dem Verhältnis C-Schicht : Alkalischicht als 1., 2., 3., usw. Stufe bezeichnet.

Die Zusammensetzung $[C_8]_{Gr}Me$ und die obigen Formeln für die alkaliärmeren Stufen sind Idealformeln, die nur bei einer vollständigen Besetzung der Alkalischichten erreicht werden. Jede Stufe besitzt einen gewissen Homogenitätsbereich. Bei größeren Abweichungen von der Idealzusammensetzung treten dann 2 Stufen nebeneinander auf.

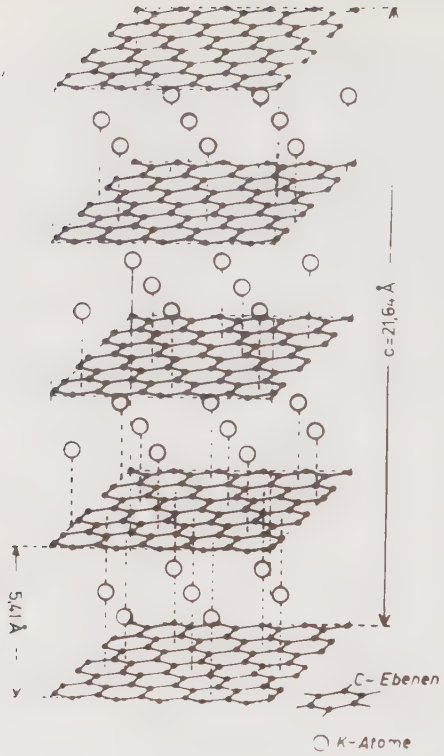


Abb. 2: Struktur von $[C_8]_{Gr}K$

Abbildung 2 zeigt die Struktur der 1. Stufe am Beispiel von $[C_8]_{Gr}K$. Durch die Einlagerung einer Alkalimetallschicht vergrößert sich der Schichtabstand von 3,35 Å auf 5,41 Å bei der Kaliumverbindung und auf 5,65 Å bzw. 5,95 Å bei der Rubidium- bzw. Caesium-Verbindung. Dieser Abstand bleibt auch in den alkaliärmeren Stufen aufrecht erhalten, wie die Aufteilung der Identitätsperioden in Richtung der c-Achse am Beispiel der Kaliumverbindung in Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1

Schichtabstände von Kaliumgraphitverbindungen

Formel	Stufe	Schichtabstand [Å]
$[C_8]_{Gr}K$	1	5,41 = 5,41
$[C_{24}]_{Gr}K$	2	8,76 = 5,41 + 3,35
$[C_{36}]_{Gr}K$	3	12,11 = 5,41 + 2 · 3,35
$[C_{48}]_{Gr}K$	4	15,46 = 5,41 + 3 · 3,35
$[C_{60}]_{Gr}K$	5	18,81 = 5,41 + 4 · 3,35

Ein wesentliches Strukturmerkmal dieser Verbindungen ist, daß mit der Einlagerung des Alkalimetalls eine basisparallele Verschiebung der benachbarten C-Ebenen verbunden ist. Diese nehmen identische Lagen übereinander ein, während die anderen C-Ebenen, zwischen denen sich keine Alkalimetallschichten befinden, wie in der hexagonalen Modifikation des Graphits ABAB... gegeneinander versetzt sind. Die identische Lage der C-Ebenen oberhalb und unterhalb einer Alkalimetallschicht ermöglicht es, daß die Metallatome bzw. -ionen stets über und unter einem C-Sechseck zu liegen kommen und somit von 12 C-Atomen im gleichen Abstand umgeben sind. Dieses Strukturprinzip ist bei allen bisher untersuchten Metallgraphitverbindungen bestätigt worden. Aus Abbildung 3 ist die Aufeinanderfolge der C- und Me-Schichten für die 2. bis 4. Stufe zu ersehen.

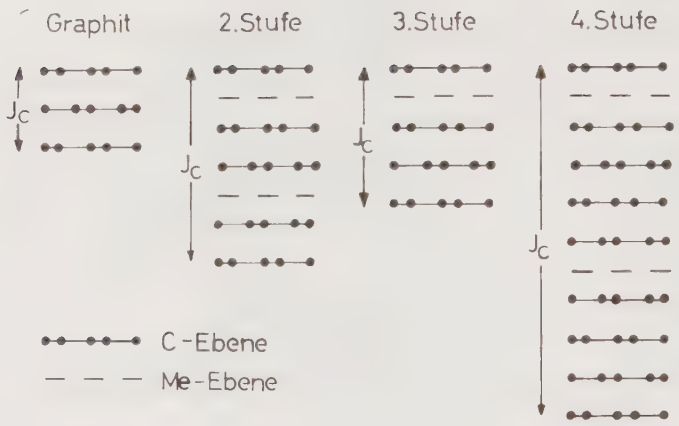


Abb. 3: Schichtenfolge bei den Kaliumgraphitverbindungen

In der 1. Stufe $[C_8]_{Gr}Me$ bilden die Alkalimetallatome ein Dreiecknetz mit der Kante a = 4,9o Å (= 2 a Graphit), das sich dem C-Sechsecknetz anpaßt (s. Abb. 4a). Die Grenzzusammensetzung ist hier also nur durch den Platzbedarf der Alkalimetallatome im Verhältnis zum Platzbedarf des Sechsecknetzes der C-Atome gegeben. Beim Übergang von der 1. zur 2. Stufe geht das Dreiecknetz der Alkaliatome durch Herausnahme eines jeden 3. Atoms in ein Sechsecknetz über (s. Abb. 4b). Daher sinkt der Alkaligehalt von $[C_8]_{Gr}Me$ auf $[C_{24}]_{Gr}Me$ bei der 2. Stufe; dieses Verhältnis von 1 Me : 12 C-Atomen bleibt bei den folgenden Stufen erhalten: $[C_{24}]_{Gr}Me$ (2. Stufe), $[C_{36}]_{Gr}Me$ (3. Stufe), $[C_{48}]_{Gr}Me$ (4. Stufe), usw.

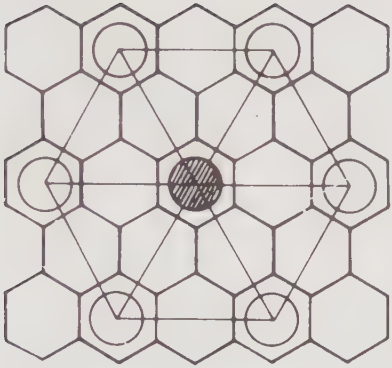


Abb. 4a : $[C_8]_{Gr}K$ 1. Stufe

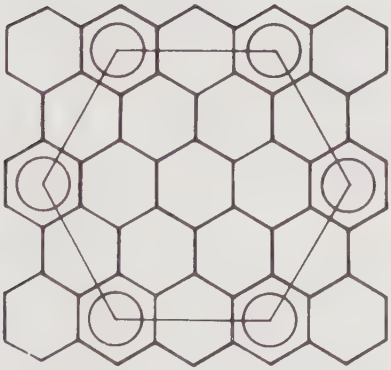


Abb. 4b : $[C_{24}]_{Gr}K$ 2. Stufe $[C_{48}]_{Gr}K$ 4. Stufe

$[C_{36}]_{Gr}K$ 3. Stufe $[C_{60}]_{Gr}K$ 5. Stufe

Lange Zeit waren Kalium, Rubidium und Caesium, also die elektropositivsten Metalle, die einzigen Metalle, die in Graphit eingelagert werden konnten. FREDENHAGEN[4] hatte beobachtet, daß Natrium zwar mit Ruß, nicht aber mit Graphit reagiert. Erst in neuerer Zeit haben ASHER und WILSON[5] auch einen Natriumgraphit mit der angenäherten Zusammensetzung $[C_{64}]_{Gr}Na$ und der Struktur einer 8. Stufe erhalten. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß die aufgenommene Menge Natrium um so größer ist, je ungeordneter die Struktur des Kohlenstoffgitters ist. So berichten BOEHM[6] und HEROLD[7], daß Petrolkoks, der bei 1200°C dargestellt wurde, noch eine 3. Stufe $[C_{24}]_{Gr}Na$ bildet, während der gleiche Koks nach Glühen bei 2000°C nur noch zu einer 8. Stufe mit etwa $[C_{64}]_{Gr}Na$ reagiert. Aus der stöchiometrischen Zusammensetzung der Stufen geht hervor, daß bei den kleineren Na-Atomen anscheinend auch in den metallärmeren Stufen das Verhältnis x · 8 C : 1 Na aufrechterhalten bleibt.

Die Existenz eines Lithium-Graphits ist zuerst von HEROLD[8] beobachtet worden. Bei höheren Temperaturen (> 500°C) und langen Reaktionszeiten entsteht das Carbid Li_2C_2. JUZA[9] gelang dann die Darstellung von $[C_6]_{Gr}Li$ (1. Stufe), $[C_{12}]_{Gr}Li$ (2. Stufe) und $[C_{18}]_{Gr}Li$ (3. Stufe). Der Schichtabstand beträgt im Lithiumgraphit nur noch 3,74 Å. Die kleinen Lithiumatome bilden eine dichtere Packung mit dem Verhältnis x · 6 C : 1 Li (s. Abb. 4c , S. 13).

Die Erdalkalimetalle geben bei direkter Einwirkung auf Graphit keine Einlagerungsverbindung, sie reagieren erst bei hohen Temperaturen unter Bildung von Carbiden.

Während sich bei der unmittelbaren Reaktion zwischen Graphit und den Alkali- und Erdalkalimetallen deutliche Unterschiede im Reaktionsvermögen abzeichnen, reagieren diese Metalle, wenn sie in flüssigem Ammoniak gelöst sind, sofort mit Graphit. Hierbei entstehen nach RÜDORFF, SCHULZE und RUBISCH[10] Metallammingraphitverbindungen mit der angenäherten Zusammensetzung $[C_{12}]_{Gr}Me(NH_3)_2$ mit Me = Li bis Cs, Ca, Sr, Ba . Sie haben die Struktur einer ersten Stufe. Der

Schichtabstand in diesen Amminverbindungen ist größer als in den NH_3-freien Verbindungen, er beträgt ~ 6,6 Å und ist merkwürdigerweise praktisch unabhängig von dem eingelagerten Metall. Es ist bisher nicht gelungen, das eingelagerte Ammoniak aus den Verbindungen zu entfernen. Beim Abbau im Vakuum tritt Zersetzung unter Bildung von Metallamid ein.

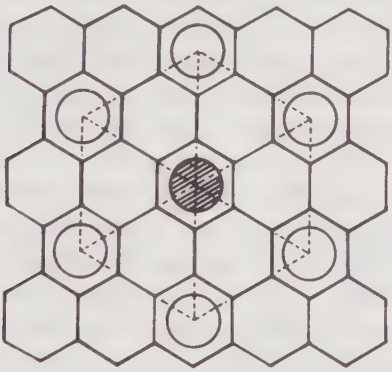


Abb. 4c : $[C_6]_{Gr}Li$ 1. Stufe $[C_{12}]_{Gr}Li$ 2. Stufe
$[C_{18}]_{Gr}Li$ 3. Stufe

Daß alle Alkalimetalle und auch Ca, Sr und Ba so leicht und in gleicher Weise mit Graphit reagieren, wenn sie in flüssigem Ammoniak gelöst sind, ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß der Zustand der Metalle in diesen Lösungen stets der gleiche ist. In den blauen Lösungen liegen die Metalle ionisiert als Metallamminkationen und solvatisierte Elektronen vor. Der Graphit nimmt die Elektronen

auf und im Gefolge davon werden die Metallkationen zusammen mit NH_3-Molekülen in das Gitter eingelagert. Das Verhältnis 1 Me : 12 C deutet daraufhin, daß in diesen Verbindungen die Kationen ein Sechsecknetz wie in Abbildung 4b bilden.

In neuerer Zeit ist im hiesigen Laboratorium auch die Einlagerung von Europium und Ytterbium, die als einzige von den Metallen der Seltenen Erden in flüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löslich sind, in Graphit gelungen[19]. Auch hierbei bilden sich NH_3-haltige Verbindungen, ihre Zusammensetzung wurde annähernd zu $[C_{18}]_{Gr}Me(NH_3)_2$ gefunden.
Von einer Reihe weiterer Metalle, die sich nicht spontan in Ammoniak lösen, lassen sich durch Elektrolyse der entsprechenden Bromide oder Jodide blaue Lösungen herstellen. Nach dieser Methode konnten Beryllium, Magnesium und Aluminium gelöst werden[11)19)20]. Unter speziellen Bedingungen gelang sogar die Darstellung blauer Lösungen des Lanthans, Cers, Samariums, Mangans, Titans und Urans. Die Stabilität dieser Metallösungen ist gering. Während Lösungen der Alkalimetalle mehrere Tage beständig sind, zersetzen sich die der Erdalkalimetalle schneller. Lösungen des Titans und Urans sind nur noch für Sekunden stabil und gehen rasch in die Amide über. Wenn der Graphit aber schon der Elektrolyselösung zugegeben wird, kann trotzdem eine Einlagerung erreicht werden.

Erwähnt sei noch, daß auch Lithium gelöst in Methylamin oder in Äthylendiamin die Einlagerungsverbindungen $[C_{12}]_{Gr}Li(CH_3NH_2)_{2,0}$ (1. Stufe) und $[C_{28}]_{Gr}Li(en)_{1,0}$ (2. Stufe) gibt, in denen der Schichtabstand 6,9 Å bzw. 8,5 Å beträgt, woraus hervorgeht, daß die miteingelagerte Aminkomponente die Größe des Schichtabstandes bestimmt.

1.3 Aufgabenstellung

Wie eingangs erwähnt, lassen sich die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium sowie Europium und Ytterbium nur auf dem Umweg über ihre Lösungen in flüssigem Ammoniak in Graphit einlagern. WINTER[11] hatte bei der Darstellung von Europium-Graphit beobachtet, daß mit hochkonzentrierten Europium-Ammoniak-Lösungen metallreichere Verbindungen eines bisher nicht bekannten Formeltyps auftreten.
Es erschien daher interessant zu untersuchen, ob es sich hierbei um einen Sonderfall handelt, oder ob auch die Alkali- und Erdalkalimetalle aus konzentrierten Lösungen zu metallreichen Verbindungen eingelagert werden können. Die Versuche wurden mit Calcium und Lithium durchgeführt.

Ein Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob Alkalimetalle sich auch aus einem anderen Lösungsmittel als flüssigem Ammoniak oder aus besonders reaktionsfähigen Verbindungen in Graphit einlagern lassen. Hier bietet sich das Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Lösungsmittel an, von dem bekannt ist, daß es Alkalimetalle mit blauer Farbe löst. Nach Beginn der eigenen Arbeit erschien eine Veröffentlichung von GINDEROW und SETTON[12], die sich ebenfalls mit der Darstellung von Alkali-Graphiteinlagerungsverbindungen aus HMPT-Lösungen beschäftigt.
Ferner sollte auch das Verhalten der Alkalimetall-2,2'-Dipyridyl-Verbindungen im Hinblick auf die Möglichkeit einer Reaktion mit Graphit geprüft werden.
In einer besonders reaktionsfähigen Form liegen die Alkalimetalle in den Aromaten-Verbindungen, z.B. im Naphthalin-Lithium, vor. C. STEIN und Mitarbeiter[13] haben durch Umsetzung dieser Aromaten-Addukte mit Graphit Einlagerungsverbindungen erhalten.

Im letzten Teil der Arbeit wird untersucht, ob die Alkali-Aromaten-Verbindungen auch mit den in Schichtengittern kristallisierenden Dichalkogeniden wie WS_2, MoS_2 und TiS_2 reagieren und ob sich auf diesem Wege in Analogie zu den Graphitverbindungen Alkali-Einlagerungsverbindungen darstellen lassen. Verbindungen dieser Art sind von GRAMS[14] im hiesigen Laboratorium durch Einlagerung der in flüssigem Ammoniak gelösten Metalle auf MoS_2, WS_2, $MoSe_2$ u.a. dargestellt worden. Da sich Graphit und die Dichalkogenide MeX_2 gegenüber Alkali-Ammoniak-Lösungen ähnlich verhalten, war zu erwarten, daß dies auch bei der Reaktion mit den Alkali-Aromaten-Verbindungen der Fall ist. Eine Darstellung der Verbindungen auf diesem Wege würde gewisse Vorteile gegenüber dem Arbeiten in flüssigem Ammoniak mit sich bringen.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Graphiteinlagerungsverbindungen

2.1.1 Ausgangssubstanzen

1. Graphit

Für die Umsetzungen standen zwei Sorten natürlichen Graphits der Firma Kropfmühl AG, Passau, zur Verfügung: ein sehr feinteiliger Pudergraphit "Purity" und grobkristalliner Flockengraphit.
Zur Reinigung wurden beide Graphitsorten mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, mit konzentrierter Salzsäure am Rückfluß gekocht und bei 800°C im Chlorstrom erhitzt. Purity-graphit wurde anschließend durch ein Sieb mit 10 000 Maschen/cm^2 gesiebt. Die maximale Korngröße beträgt danach etwa 60 μ. Da Puritygraphit reaktionsfähiger als Flockengraphit ist, wurde er immer dann eingesetzt, wenn eine möglichst quantitative Umsetzung erreicht werden sollte.
Der grobkristalline Flockengraphit, der aus kleinen Einkristallen besteht, ermöglicht es, (001)-Interferenzen an der Textur zu erkennen. Deshalb wurde er für die Reaktionen verwendet, bei denen besonders die Struktur der Präparate untersucht werden sollte. Die Korngröße betrug, entsprechend dem Sieb 3 600 Maschen/cm^2, etwa 100 μ.

2. Metalle

Die Alkalimetalle wurden nach dem Entfernen der Oxid- und Carbonatschicht in flüssigem NH_3 gelöst und unter Luftausschluß durch eine Glasfritte auf den Graphit gegeben.
Das Calcium stammte von der Firma Merck, Darmstadt, war gekörnt und 98,5 % rein.

3. Organische Reagenzien

2,2'-Dipyridyl, von der Firma Merck, Darmstadt, 99,5 %, Fp. 70°C .
Naphthalin wurde in absolutem THF umkristallisiert, Fp. 79°C .

4. Lösungsmittel

Um THF als Lösungsmittel für Carbanionen verwenden zu können, muß es sehr sorgfältig gereinigt werden. Zunächst wurde es über KOH vorgetrocknet, destilliert, dann mit Natrium am Rückfluß gekocht, wieder destilliert und anschließend mit Benzophenon und Natrium versetzt. Es bildete sich die blaue Lösung des Ketyls, von der bei einer Umsetzung ein gewünschter Anteil THF direkt in das Reaktionsgefäß destilliert wurde.
Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) wurde zunächst im Vakuum destilliert, dann mit LiH/Al-Pulver versetzt und erneut im Vakuum rektifiziert ($Kp._{1\ Torr}$ 67 - 70°C).

2.1.2 Calciumammingraphitverbindungen

2.1.2.1 Reaktion von Graphit mit blauer Calcium-Ammoniaklösung

Calciumammingraphitverbindungen wurden schon, wie eingangs erwähnt, von O. RUBISCH[15] bei der Reaktion von Graphit mit blauer Calcium-Ammoniaklösung erhalten. Es erschien jedoch notwendig, den Einfluß der Konzentration der Calciumlösung auf die Zusammensetzung der Verbindungen noch näher zu untersuchen, vor allem im Hinblick auf die Frage, ob mit den hochkonzentrierten, metallischen Lösungen neue Verbindungen auftreten.

Gibt man eine Calcium-Ammoniaklösung auf Graphit, so tritt, wenn der Graphit im Überschuß vorhanden ist, eine Entfärbung der Lösung ein, der Graphit quillt auf und verliert seinen Glanz. Bei der Darstellung der nachfolgend beschriebenen Präparate wurde stets das Metall im Überschuß angeboten, so daß die überstehende Lösung nach der Reaktion noch blau war.

Da sowohl die Metall-Ammoniaklösungen wie auch die entstehenden Graphiteinlagerungsverbindungen äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, mußte in einer vollkommen geschlossenen Apparatur gearbeitet werden. In der in Abbildung 5 (s. S. 2o) dargestellten Apparatur wurde das getrocknete Ammoniak in Gefäß II auf Calcium kondensiert, das sich rasch auflöste. Diese Lösung wurde auf den in Gefäß III befindlichen Graphit gegossen. Die Reaktionsmischung wurde nun einige Minuten gerührt, anschließend überschüssige Metallösung abgesaugt und noch anhaftende Lösung durch mehrmaliges Waschen mit flüssigem Ammoniak entfernt. Das Präparat wurde dann bei Raumtemperatur getrocknet und unter Stickstoff als Schutzgas in Markröhrchen für Röntgenaufnahmen und in Glasampullen eingeschmolzen.

Die noch feuchten Präparate waren tiefblau, in trockenem Zustand schwarz. Bei längerem Aufbewahren unter Stickstoff war äußerlich keine Veränderung erkennbar, jedoch bildete sich in der Ampulle durch langsame Ammoniakabgabe ein Überdruck. Beim Erhitzen blähen sich die Präparate, wie alle in Metallösungen dargestellte Graphiteinlagerungsverbindungen, auf.

Zur Ermittlung des Metallgehalts der Verbindungen wurden diese verglüht, das entstandene CaO gelöst und das Calcium mit Komplexon III bestimmt. Das Ammoniak wurde nach dem Aufschluß der Graphitverbindungen mit Chromschwefelsäure nach Kjeldahl analysiert. Aus der Summe von Metall- und Ammoniakgehalt wurde der Rest zu 1oo % als Kohlenstoff berechnet. Bei der Angabe des C : Me-Verhältnisses wurde hier wie im folgenden auf ganze Zahlen abgerundet. Nachstehend sind die Analysenergebnisse aufgeführt, wie sie durch Verwendung zunehmend konzentrierter blauer Lösungen erhalten wurden.

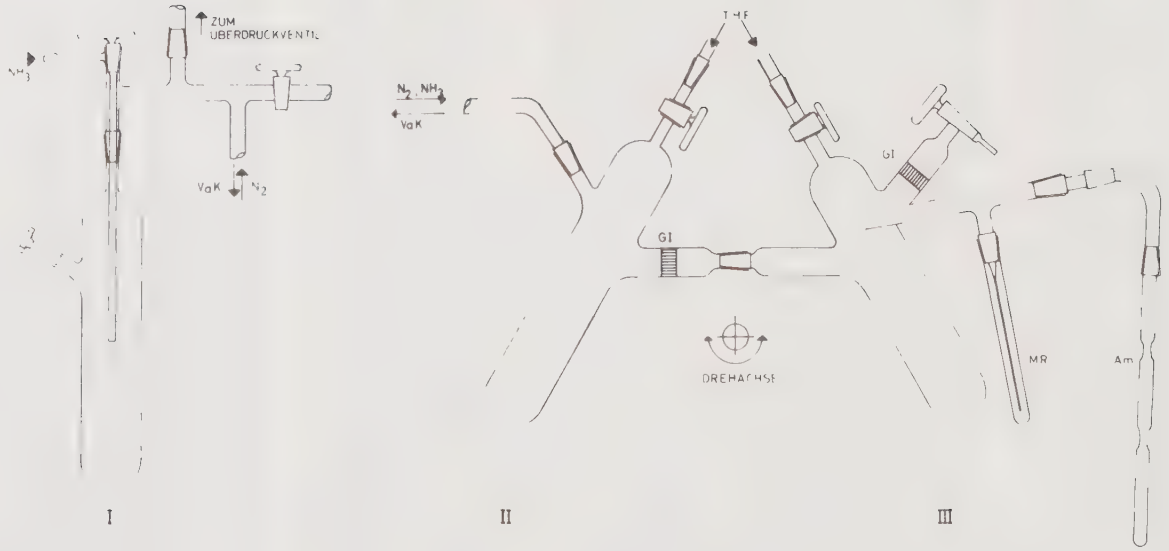


Abb. 5 : Apparatur zur Darstellung von Graphit- bzw. Metalldichalkogenid-Einlagerungsverbindungen

Tabelle 2

Präparat	
I	$[C_{38}]_{Gr}Ca(NH_3)_{4,9}$
II	$[C_{29}]_{Gr}Ca(NH_3)_{4,3}$
III	$[C_{18}]_{Gr}Ca(NH_3)_{2,0}$
IV	$[C_{14}]_{Gr}Ca(NH_3)_{2,4}$

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Menge des eingelagerten Calciums deutlich abhängig ist von der Konzentration der jeweils eingesetzten Metallösung.
Auffallend ist ferner, daß mit sinkendem Calciumgehalt die Menge des miteingelagerten Ammoniaks zunimmt.
Diese Eigenschaft zeigen auch die von RUBISCH erhaltenen Ergebnisse, die mit den Werten der Tabelle 2 gut übereinstimmen.
Da die Calciumammingraphitverbindungen luft- und feuchtigkeitsempfindlich waren, konnten ausschließlich Debyeogramme, aber keine Zählrohraufnahmen gemacht werden.
Die Debyeogramme der Präparate zeigten alle eine starke Untergrundschwärzung, doch konnten genügend Reflexe indiziert werden, um eine Aussage über die Struktur bzw. die Stufe der entstandenen Verbindungen zu machen.
Das Präparat mit der Zusammensetzung $[C_{14}]_{Gr}Ca(NH_3)_{2,4}$ war eine reine 1. Stufe, doch waren die Linien nur schwer zu vermessen, so daß von einer Wiedergabe der Indizierung hier abgesehen werden soll.
Die Tabellen 3 und 4 bringen die Indizierungen der Präparate $[C_{18}]_{Gr}Ca(NH_3)_{2,0}$ und $[C_{29}]_{Gr}Ca(NH_3)_{4,3}$ [26].
Das Präparat $[C_{18}]_{Gr}Ca(NH_3)_{2,0}$ zeigte neben den Interferenzen der 1. Stufe schon schwach eine (001)-Interferenz einer 2. Stufe, während das Präparat $[C_{29}]_{Gr}Ca(NH_3)_{4,3}$ eine reine 2. Stufe war.

Tabelle 3

Debyeogramm Calciumammingraphit $[C_{18}]_{Gr}Ca(NH_3)_{2,o}$

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung a = 2,48 Å c = 6,59 Å

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl (1.Stufe)	hkl (2.Stufe)
s	13,4	6,7	13,6	13,7	001	
ss	17,8	8,9	23,9	24,1		004
sst	27,o	13,5	54,5	54,7	002	
m	42,1	21,o5	129,o	129,o	100	100
st	44,4	22,2	142,8	142,7	101	
ss	55,8	27,9	219,o	219,2	004	
m	77,o	38,5	387,5	387,o	110	110
s	83,2	41,6	44o,8	441,7	112	

Die c-Achse für die 1. Stufe wurde aus den (001)-Interferenzen zu 6,59 Å berechnet. Dieser Wert entspricht dem Schichtabstand. Die Aufweitung beträgt somit 6,59 - 3,35 = 3,24 Å. Da sich die intensive (101)-Interferenz mit dem aus den (001)-Interferenzen gefundenen c-Wert indizieren läßt, liegen die C-Ebenen in identischen Lagen übereinander, d.h., auch in den Calciumammingraphitverbindungen liegt bei einer 1. Stufe wie in den Alkaligraphitverbindungen die Schichtenfolge AAA vor.

Tabelle 4

Debyeogramm Calciumammingraphit $[C_{29}]_{Gr}Ca(NH_3)_{4,3}$

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung a = 2,48 Å c = 2 x 9,94 = 19,88 Å

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
m	17,8	8,9	23,9	24,o	004
sst	26,9	13,45	54,1	54,1	006
m	42,1	21,o5	129,o	129,o	100
st	44,2	22,1	141,5	142,5	103
sss	55,7	27,85	218,2	216,o	0012
m	76,9	38,45	386,6	387,o	110
s	83,2	41,6	44o,8	441,1	116

Die (001)-Interferenzen dieses Präparates lassen sich mit 9,94 Å indizieren. Hier verlangt jedoch die Indizierung der starken (103)-Interferenz eine Verdopplung des I_c-Wertes 2 x 9,94 = 19,88 Å. Daraus folgt, daß jede zweite Schichtebene des Graphits bei der Reaktion von 3,35 Å auf 6,59 Å, also um 3,24 Å wie bei der 1. Stufe, aufgeweitet wurde. Dies ist auch für eine 2. Stufe zu erwarten, wenn die C-Ebenen, zwischen die die Calciumatome eingelagert sind, wie bei der 1. Stufe identische Lagen einnehmen, während die anderen C-Ebenen wie im Graphit gegeneinander versetzt sind (vgl.Abb. 3).

Bei den Alkaliammingraphitverbindungen wurde das Verhältnis C : Me für die 1. Stufe annähernd zu 12 : 1 gefunden. Dieses "Idealverhältnis" dürfte auch für die Calciumammingraphitverbindungen gelten, denn das Präparat mit der Zusammensetzung $[C_{18}]_{Gr}Ca(NH_3)_{2,o}$ enthält neben der 1. Stufe schon deutlich Anteile der 2. Stufe. Bei dem Verhältnis 12 C : 1 Ca können die Calciumatome ein Sechsecknetz bilden, wie es in Abbildung 4b skizziert ist.

Bei der 2. Stufe beträgt das C:Me-Verhältnis etwa 28 C : 1 Ca . Ein ähnliches Verhältnis wurde auch bei den 2. Stufen der Alkaliammingraphitverbindungen gefunden. Das bedeutet, daß die Packung der Alkali- bzw. Calciumatome in der 2. Stufe weniger dicht ist als in der 1. Stufe.
In der 1. Stufe sind im Idealfall 2 Moleküle NH_3 pro 1 Calciumatom eingelagert, bei der 2. Stufe kommen 4 NH_3-Moleküle auf 1 Calciumatom. Das hohe NH_3:Ca-Verhältnis in der 2. Stufe kann durch die weniger dichte Packung der Calciumatome bedingt sein.

2.1.2.2 Reaktion von Graphit mit konzentrierter, bronzefarbener Calcium-Ammoniaklösung

Löst man in einer blauen Calcium-Ammoniaklösung weiteres Metall, so scheidet sich eine bronzefarbene, leichtbewegliche Phase ab[27]. Die Umsetzungen mit Graphit wurden in derselben Apparatur und in der gleichen Weise durchgeführt, wie oben beschrieben.
Beim Auswaschen der Präparate mit flüssigem Ammoniak floß dieses zunächst blau ab, aber schon nach 5- bis 6-maligem Waschen blieb das Ammoniak farblos, d.h. das eingelagerte Calcium wurde nicht herausgelöst, was auch daraus hervorgeht, daß die analytisch gefundene Zusammensetzung praktisch unabhängig von der Zahl der Waschvorgänge war. Unter flüssigem Ammoniak sahen die Präparate dunkelblau aus, nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur waren sie schwarz.

Tabelle 5

Präparat	
I	$[C_{5,2}]_{Gr}Ca(NH_3)_{1,2}$
II	$[C_{5,4}]_{Gr}Ca(NH_3)_{1,3}$
III	$[C_{6,0}]_{Gr}Ca(NH_3)_{1,3}$
IV	$[C_{5,6}]_{Gr}Ca(NH_3)_{1,3}$
V	$[C_{6,9}]_{Gr}Ca(NH_3)_{1,3}$

Während aus den blauen Calcium-Ammoniaklösungen als metallreichstes Präparat eine erste Stufe $[C_{14}]_{Gr}Ca(NH_3)_{2,4}$ erhalten werden konnte, wird aus den hochkonzentrierten Calciumlösungen noch wesentlich mehr Calcium eingelagert. Bemerkenswert ist, daß diese metallreichen Verbindungen an flüssiges Ammoniak, wie oben bei der Darstellung schon erwähnt wurde, kein Calcium mehr abgeben und nicht in die 1. Stufe der aus blauen Lösungen erhaltenen Verbindung übergehen. Trotz der Schwierigkeiten der Darstellung und Isolierung der Präparate aus den hochkonzentrierten Lösungen weichen die Analysenwerte nicht sehr wesentlich voneinander ab. Es fällt auf, daß bei 5 Präparaten übereinstimmend das $Ca:NH_3$-Verhältnis 1 : 1,2 bis 1,3 beträgt. Wegen dieses konstanten Verhältnisses ist es wenig wahrscheinlich, daß der über das Verhältnis 1 Ca : 1 NH_3 hinausgehende Anteil NH_3 auf beigemengtes Calciumamid zurückzuführen ist, dessen Menge ja doch von Präparat zu Präparat schwanken sollte, weil Dauer und Temperatur bei der Darstellung nicht stets konstant gehalten werden konnten. Näher liegt die Annahme, daß die Präparate bis zur Analyse schon etwas NH_3 verloren hatten. Die Idealzusammensetzung dürfte bei $[C_6]_{Gr}Ca(NH_3)_{1,3-1,5}$ liegen.
Das Verhältnis 6 C : 1 Ca spricht für eine Anordnung der Calciumatome, wie sie auch in der 1. Stufe $[C_6]_{Gr}Li$ (s. Abb. 4c) vorliegt. Der Abstand benachbarter Calciumatome beträgt bei dieser Packung 3 x 1,41 = 4,23 Å. Selbst wenn man annimmt, daß Calcium a t o m e im Gitter vorliegen, so ist dieser Abstand groß genug, da der Radius des Calciums für metallische Bindung im Elementzustand nach PAULING 1,97 Å beträgt.

Vergleicht man die hier gefundene Zusammensetzung der calciumreichen Präparate mit den unter gleichen Bedingungen erhaltenen Europium- und Ytterbium-Verbindungen, nämlich

$[C_{7,3}]_{Gr}Eu(NH_3)_{1,9}$ $\quad$ $[C_{6,9}]_{Gr}Yb(NH_3)_{1,9}$

$[C_{8,4}]_{Gr}Eu(NH_3)_{1,8}$ $\quad$ $[C_{9,7}]_{Gr}Yb(NH_3)_{1,9}$

so ergibt sich, daß diese Verbindungen einmal mehr Ammoniak und zum anderen etwas weniger Metall enthalten. Die ideale Zusammensetzung liegt bei diesen Verbindungen anscheinend bei $[C_8]_{Gr}Me(NH_3)_2$. Warum in den Eu- und Yb-Verbindungen die weniger dichte Packung mit 8 C : 1 Me (s. Abb. 4a) auftritt, ist schwer verständlich, wenn man die Radien der Metallatome: Eu = 2,04 Å, Yb = 1,94 Å mit dem Radius des Calciums = 1,97 Å vergleicht. Die Unterschiede werden jedoch größer, wenn man von den 2-wertigen Ionenradien (nach GOLDSCHMIDT) ausgeht. Eu^{2+} = 1,24 Å, Ca^{2+} = 1,06 Å . Der Radius für Yb^{2+} ist von GOLDSCHMIDT nicht angegeben, er dürfte auf Grund der Differenz zwischen Eu^{3+} - Yb^{3+} = 0,13 Å bei 1,11 Å liegen.
Der schon auf Seite 21 erwähnte Zusammenhang zwischen abnehmendem Metallgehalt und zunehmendem NH_3-Gehalt tritt auch hier deutlich zutage.

1. Stufe $[C_{6,0}]_{Gr}Ca(NH_3)_{1,3}$
1. Stufe $[C_{14}]_{Gr}Ca(NH_3)_{2,4}$
2. Stufe $[C_{29}]_{Gr}Ca(NH_3)_{4,3}$

Die aus den konzentrierten Lösungen erhaltenen calciumreichsten Verbindungen müssen die Struktur einer ersten Stufe besitzen. Röntgenographisch ließ sich die Aufweitung aber leider nicht bestimmen, da die Diagramme ebenso wie bei den entsprechenden Europium- und Ytterbium-Verbindungen nur einige diffuse Interferenzen erkennen ließen.

2.1.2.3 Reaktion von Graphit mit konzentrierter Lithium-Ammoniaklösung

Lithium bildet wie Calcium, Europium und Ytterbium in flüssigem Ammoniak eine konzentrierte, bronzefarbene Phase. Diese Lösung wurde mit Graphit umgesetzt und als metallreichste Verbindung ein Präparat der Zusammensetzung $[C_{11,5}]Gr^{Li(NH_3)_{2,2}}$ erhalten.

Wie eingangs erwähnt, werden von blauer Lösung Verbindungen mit einem C:Li-Verhältnis von 12 : 1 gebildet. Aus der hochkonzentrierten, metallischen Lösung wird also nicht mehr Lithium in Graphit eingelagert als aus der blauen Lösung. Da der Radius des Lithiumions (nach GOLDSCHMIDT Li^+ = 0,68 Å) beträchtlich kleiner ist als die Radien der Ca^{2+}-, Eu^{2+}- und Yb^{2+}-Ionen, sollte das Lithium mindestens eine ebenso dichte Packung bilden können wie die genannten zweiwertigen Ionen. Das gleiche gilt auch, wenn man die Atomradien zugrunde legt: Li = 1,57 Å, Ca = 1,97 Å.
Da die Größe der Ionen bzw. Atome nicht die Tatsache erklären kann, daß aus den hochkonzentrierten Calciumlösungen eine 1. Stufe mit einer dichteren Packung der Metallatome entsteht als im Fall des Lithiums, muß die Ursache in der verschiedenen Ladung zu suchen sein. Die zweiwertig geladenen Calciumionen werden im Graphitgitter stärker gebunden sein als die einwertigen Ionen. Möglicherweise entsteht in der hochkonzentrierten Lithium-Ammoniaklösung zunächst eine metallreichere Verbindung, aber beim nachfolgenden Auswaschen mit Ammoniak sinkt der Lithiumgehalt wegen der schwächeren Bindung der einwertigen Lithiumionen auf das Verhältnis 1 Li : 12 C ab. Ein Hinweis darauf, daß mit steigender Ladung der Ionen die Bindung in den Metallgraphitverbindungen an Stärke zunimmt, geben die im folgenden Abschnitt angeführten Versuche.

2.1.2.4 Reaktion von Kaliumammingraphit mit CaJ_2

Aus dem letzten Abschnitt geht hervor, daß Calcium in flüssigem Ammoniak gelöst, sehr leicht mit Graphit reagiert. Es sollte nun untersucht werden, ob es möglich ist, Calciumammingraphitverbindungen auch auf dem Wege über die Alkaligraphitverbindungen durch Ionenaustausch herzustellen. Dazu wurde ein Präparat der Zusammensetzung $[C_{12}]_{Gr}K(NH_3)_2$ mit in flüssigem Ammoniak gelöstem CaJ_2 umgesetzt.
Die Kaliumverbindung wurde durch Umsetzung von Graphit mit blauer Kalium-Ammoniaklösung erhalten. CaJ_2, das in flüssigem Ammoniak leicht löslich ist, wurde auf folgendem Wege dargestellt: Zu einer blauen Lösung von Calcium in flüssigem Ammoniak wurde NH_4J gegeben. Dieses wirkt im Ammonosystem wie eine Säure und reagiert mit dem Metall unter Wasserstoffentwicklung und Entfärbung der blauen Lösung. Beim Konzentrieren der Lösung fiel CaJ_2 - wahrscheinlich als Ammin - aus und konnte nach Abfiltrieren und Trocknen unter Luftabschluß in Ampullen abgefüllt werden.
Zur Durchführung des K-Ca-Austausches wurde zu dem Kaliumammingraphit-Präparat, das in flüssigem Ammoniak suspendiert war, unter Luftabschluß CaJ_2 im Überschuß zugegeben. Das durch Ionenaustausch entstandene KJ ließ sich ebenso wie überschüssiges CaJ_2 durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak entfernen. Das erhaltene Graphitpräparat sah schwarzblau aus und wurde wie üblich aufgearbeitet.
Zur Bestimmung des Kalium- und Calcium-Gehaltes wurde das Präparat an der Luft verglüht, im Rückstand Kalium gravimetrisch mit Kalignost, Calcium durch Titration mit Komplexon bestimmt. Der Ammoniak-Gehalt wurde, wie schon auf Seite 19 beschrieben, bestimmt.
Die Zusammensetzung, auf 12 C-Atome berechnet, ergab sich zu

$$[C_{12}]_{Gr}Ca_{0,475}K_{0,14}(NH_3)_{0,85} \quad .$$

Rund 85 % des eingelagerten Kaliums sind also ausgetauscht worden, wobei jeweils 2 Kaliumionen durch 1 Calciumion ersetzt wurden. Bei völligem Austausch sollte die Reaktion

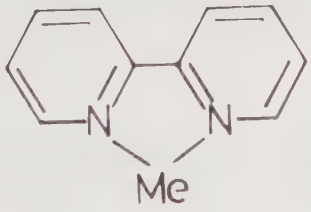
verlaufen nach

$$[C_{12}]_{Gr}K(NH_3)_x + 0{,}5\ Ca^{2+} \longrightarrow [C_{12}]_{Gr}Ca_{0,5}(NH_3)_{x/2} + K^+ \ .$$

Der Versuch beweist, daß Calciumammingraphitverbindungen und vermutlich auch die anderen Erdalkali-Ammingraphitverbindungen durch Ionenaustausch aus den leichter zugänglichen Alkaligraphitverbindungen dargestellt werden können. Weiterhin geht aus der Austauschreaktion hervor, daß das zweiwertig geladene Calciumion stärker gebunden ist als das einwertige Kaliumion.

2.1.3 Versuche mit Neutralkomplexen des 2,2'-Dipyridyls

2,2'-Dipyridyl (Dipy) bildet mit Alkalimetallen intensiv rot gefärbte, paramagnetische Komplexverbindungen der Zusammensetzung MeDipy, die luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind[16]. Ihre Konstitution wird durch folgende Formel wiedergegeben:



Bei höherem Angebot an Alkalimetall entstehen die grünen 2:1-Verbindungen Me_2Dipy .

Bei den vorliegenden Versuchen wurden die roten 1:1-Komplexverbindungen des Lithiums, Natriums und Kaliums in THF hergestellt und die Lösungen jeweils mehrere Stunden bei Zimmertemperatur mit Graphit gerührt. Hierbei wurde in keinem Fall eine Entfärbung der Alkalimetall-Dipyridyllösung

beobachtet. Der Graphit sah nach der Behandlung unverändert aus, reagierte nicht mit Wasser und blähte auch beim Erhitzen nicht auf. Auch röntgenographisch war keine Einlagerung festzustellen. Daraus folgt, daß die Bindung des Alkalimetalls in den Dipyridylkomplexen so fest ist, daß eine Reaktion

$$MeDipy + [C]_{Gr} \not\longrightarrow [C]_{Gr}Me + Dipy$$

nicht eintritt. Danach ist zu erwarten, daß die Alkaligraphitverbindungen durch Dipyridyl zersetzt werden, d.h. daß die Reaktion entsprechend obiger Gleichung von rechts nach links verläuft. Die ist auch tatsächlich der Fall, wie der folgende Versuch beweist.
Auf ein Kaliumgraphitpräparat der 1. Stufe $[C_8]_{Gr}K$ wurde unter Luftausschluß THF destilliert und Dipyridyl zugegeben. Beim Rühren der Suspension bildete sich unter Zersetzung der Graphitverbindung sofort der rote Kalium-Dipyridylkomplex.

Dipyridyl verhält sich ähnlich wie Benzophenon, das nach einem Versuch von G. WINTER[11] mit Kaliumgraphit in ätherischer Lösung sofort die blaue Ketylverbindung bildet.
Die Fähigkeit des Graphits, als Elektronenakzeptor zu wirken, ist also deutlich schwächer als die von Dipyridyl und Benzophenon. Im Fall der Alkali-Dipyridylkomplexe wird die Bindung des Alkalimetalls zweifellos durch die Chelatbildung stabilisiert.

2.1.4 Darstellung von Graphiteinlagerungsverbindungen mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Lösungsmittel

2.1.4.1 Radikallösungen des HMPT

HMPT besitzt die Eigenschaft, die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium mit blauer Farbe zu lösen[17]. Die Reaktion verläuft entsprechend der Gleichung:

$$Me + O{=}P(N(CH_3)_2)_3 \longrightarrow Me^+ + [O^{\bullet}{-}P(N(CH_3)_2)_3]^-$$

Diese Lösungen enthalten Radikalanionen und sind paramagnetisch. Wie bei den Metall-Ammoniaklösungen bestehen auch hier Unterschiede in der Stabilität der Metall-HMPT-Lösungen. Diese hängt von der Alkalimetallkonzentration und von der Art des Kations ab. Lithium- und Natriumlösungen sind einige Stunden haltbar, während eine Kaliumlösung nur wenige Minuten stabil ist.
Alkalimetall-HMPT-Lösungen können in der organischen Chemie in ähnlicher Weise verwendet werden wie Alkalimetall-Lösungen in flüssigem Ammoniak. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob die Alkalimetall-HMPT-Lösungen auch mit Graphit reagieren.

2.1.4.2 Reaktion von Graphit mit Lithium- und Natrium-HMPT-Lösungen

Beim Eintragen von Lithium bzw. Natrium in sorgfältig getrocknetes HMPT gehen sofort blaue Schlieren vom Metall aus. Nach kurzem Rühren vertieft sich die Farbe und die Lösung wird undurchsichtig. Zur Umsetzung mit Graphit wurde die in Abbildung 5 (s. S. 2o) skizzierte Apparatur benutzt. Bringt man die Metall-HMPT-Lösung mit Graphit im Überschuß zur Reaktion, so verschwindet die blaue Farbe,

d.h. das Metall wird in den Graphit eingelagert. Um Produkte mit möglichst hohem Metallgehalt zu bekommen, wurde die Metallösung stets im Überschuß angeboten. Nach der Reaktion wurde die überstehende Lösung abgegossen und noch an den Graphitkristallen anhaftende Lösung mit HMPT abgewaschen. Da THF ein sehr gutes Lösungsmittel für HMPT ist, wurden die Präparate 4 bis 5 mal mit THF versetzt, um restliches HMPT zu entfernen. Das THF ($Kp._{760}$ 65°) konnte dann im Vakuum leicht abgezogen werden. HMPT ($Kp._{760}$ 235°C) läßt sich bei Zimmertemperatur im Vakuum nur sehr schwer entfernen.

Nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Präparate waren trocken und pulverförmig. Nach einigen Tagen wurden sie, obwohl sie unter Stickstoff in Glasampullen eingeschmolzen waren, etwas klebrig und hafteten an der Glaswand. Die Ursache ist eine langsame Abgabe von HMPT, das zusammen mit dem Metall eingelagert ist. Beim Erhitzen blähen sich die Präparate sehr stark auf.

Zur Ermittlung des Metallgehalts wurden die Präparate verglüht und das Metall im Rückstand flammenphotometrisch bestimmt. Nach Aufschluß der Verbindungen mit Chromschwefelsäure wurde das HMPT verseift und das Phosphat als $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$ gefällt. Aus der Summe von Metall- und HMPT-Gehalt wurde der Rest zu 100 % als Kohlenstoff berechnet.

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzungen:

Tabelle 6

Präparat	
I	$[C_{58}]_{Gr}Li(HMPT)_{2,1}$
II	$[C_{56}]_{Gr}Li(HMPT)_{2,1}$
III	$[C_{53}]_{Gr}Li(HMPT)_{2,1}$
IV	$[C_{36}]_{Gr}Na(HMPT)_{3,3}$
V	$[C_{43}]_{Gr}Na(HMPT)_{3,0}$

Für die drei Lithiumverbindungen ergibt sich in recht guter Übereinstimmung, daß auf 1 Lithiumatom 2 HMPT-Moleküle miteingelagert werden. Das C:Li-Verhältnis ist für die drei Präparate zwar etwas verschieden, doch ist zu berücksichtigen, daß sich wegen des prozentual sehr geringen Lithiumgehaltes (~ o,7 %) analytische Fehler hier besonders stark auswirken, und daß die Einlagerungsverbindungen auch einen gewissen Homogenitätsbereich besitzen.
Auffällig ist, daß die Natriumverbindung 3 HMPT-Moleküle pro Natriumatom enthält. Der Metallgehalt ist hier höher als bei der Lithiumverbindung und differiert stärker bei den beiden analysierten Präparaten.
Die Tabellen 7 und 8 bringen die Indizierungen der Debyeogramme der Präparate $[C_{58}]_{Gr}Li(HMPT)_{2,1}$ und $[C_{36}]_{Gr}Na(HMPT)_{3,3}$.

Tabelle 7

Debyeogramm $[C_{58}]_{Gr}Li(HMPT)_{2,1}$ $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal a = 2,47 Å c = 2 x 15,34 Å = 3o,68 Å

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$		hkl	
			gef.	ber.	2.St.	1.St.
m	11,4	5,7	9,9	1o,1	004	
sss	15,6	7,8	18,4	18,5	006-ß	002
sst	17,3	8,65	22,6	22,7	006	
st	23,3	11,65	4o,7	4o,4	008	
st	29,o	14,5	62,7	63,1	0010	
sss	35,1	17,55	9o,9	9o,9	0012	
s	42,2	21,1	129,6	129,5	100	
sss	44,8	22,4	145,2	145,3	105	
sss	47,5	23,75	162,2	161,6	0016	
sss	54,o	27,o	2o6,1	2o4,5	0018	
m	77,1	38,55	388,3	388,5	110	
sss	79,8	39,9	411,5	411,2	116	

Tabelle 8

Debyeogramm $[C_{36}]_{Gr}Na(HMPT)_{3,3}$ $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal $a = 2,47$ Å $c_1 = 11,90$ Å

$c_2 = 2 \times 15,85$ Å $= 31,70$ Å

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl 1.St.	hkl 2.St.
sst	15,0	7,5	17,0	16,8	002	
sst	16,8	8,4	21,3	21,3		006
m	22,7	11,35	38,7	37,8/37,9	003	008
ss	25,0	12,5	46,9			
st	28,2	14,1	59,3	59,2		0010
sss	30,6	15,3	69,6	67,2	004	
ss	34,0	17,0	85,5	85,3		0012
s	37,8	18,9	104,9	105,0	005	
m	42,2	21,1	129,6	129,5	100	100
ss	43,8	21,9	139,1	139,0		104
s	45,8	22,9	151,4	151,2/151,7	006	0016
sss	48,2	24,1	166,7	167,4		108
sss	51,8	25,9	190,8	192,0		0018
m	77,1	38,55	388,3	388,5	110	110
sss	79,2	39,6	406,3	405,3	112	
sss	81,5	40,75	426,1	426,3/426,4	113	118

Die aus den (100)- und (110)-Interferenzen der Lithium- und der Natriumverbindung berechnete a-Achse des Graphitgitters ist mit 2,47 Å nur geringfügig größer als im reinen Graphit ($2,45_5$ Å), d.h. das Kohlenstoff-Sechsecknetz bleibt bei der Einlagerung praktisch unverändert erhalten.

Aus den (001)-Interferenzen der Lithiumverbindung, die durch ihre Textur deutlich zu erkennen sind, ergibt sich als kleinster Wert für die c-Achse $I_c = 15,34$ Å. Eine sehr schwache (101)-Interferenz läßt sich mit dem doppelten

I_c-Wert als (105) indizieren, was für das Vorliegen einer 2. Stufe spricht. Damit ergibt sich für den Schichtabstand jeder zweiten, durch die Einlagerung aufgeweiteten Schichtenlücke ein Wert von 15,34 - 3,35 = 11,99 Å . Die Aufweitung beträgt dann 11,99 - 3,35 = 8,64 Å . Dieser Wert ist ungewöhnlich groß und bisher noch bei keiner Graphiteinlagerungsverbindung beobachtet worden. Zu berücksichtigen ist aber, daß das HMPT-Molekül sehr groß ist und daher viel Platz beansprucht.

Die als (006)-ß indizierte Interferenz könnte auch die (002)-Interferenz einer 1. Stufe sein, für die sich dann I_c = 11,3 Å ergäbe. Da auch die für eine 1. Stufe zu erwartende (003)-Interferenz bei $\sin^2\vartheta = 41{,}6 \cdot 10^{-3}$ mit der (008)-Interferenz der 2. Stufe zusammenfällt, ist es nicht möglich zu entscheiden, ob das Präparat geringe Anteile einer 1. Stufe enthält.

Vergleicht man die Schichtabstände bzw. Aufweitungen der bisher bekannten Lithiumgraphitverbindungen (s. Tab. 9), so erkennt man deutlich, daß die Aufweitung des Graphitgitters wesentlich durch die Aminkomponente bestimmt wird; sie wächst vom NH_3 über CH_3NH_2 zum $C_2H_4(NH_2)_2$ [18]. Danach ist durchaus möglich, daß das HMPT-Molekül eine noch größere Aufweitung bewirkt.

Tabelle 9

Analytische Zusammensetzung	Schichtabstand [Å]		Aufweitung in c-Richtung [Å]
$[C_6]_{Gr}Li$	3,74	(1.St.)	0,39
$[C_{10,6}]_{Gr}Li(NH_3)_{1,6}$	6,62	(1.St.)	3,27
$[C_{12}]_{Gr}Li(CH_3NH_2)_2$	6,9	(1.St.)	3,55
$[C_{28}]_{Gr}Li(C_2H_4(NH_2)_2)_{1,0}$	8,5	(2.St.)	5,15
$[C_{58}]_{Gr}Li(HMPT)_{2,1}$	11,99	(2.St.)	8,64

Die in Tabelle 7 aufgeführten und einer 2. Stufe der Lithium-HMPT-Graphitverbindung zugeordneten Interferenzen können keinesfalls auf eine 1. Stufe zurückgeführt werden, denn einmal wäre dann die Aufweitung mit 15,34 - 3,35 = 11,99 Å unwahrscheinlich groß, zum zweiten wäre die aus der (101)-Interferenz sich ergebende Verdopplung von I_c mit der Struktur einer 1. Stufe nicht verträglich, und schließlich müßte bei einer 1. Stufe das C:Li-Verhältnis wesentlich kleiner sein.

Das Debyeogramm der Natriumverbindung läßt deutlich eine 1. und 2. Stufe nebeneinander erkennen. Die aus den (001)-Interferenzen berechneten Identitätsperioden betragen für die

1. Stufe: I_c = 11,90 Å
2. Stufe: I_c = 2 x 15,85 Å .

Der Wert für die 2. Stufe der Natriumverbindung ist etwas größer als für die 2. Stufe der Lithiumverbindung (2 x 15,34 Å). Obwohl hier keine (101)-Interferenzen auftreten, die eine Verdopplung der c-Achse verlangen, wurde in Analogie zu allen anderen 2. Stufen der Metall-Graphitverbindungen die Indizierung mit 2 x 15,85 Å durchgeführt.

Ungewöhnlich ist, daß die Differenz der einfachen I_c-Werte der 1. und 2. Stufe mit 3,95 Å beträchtlich größer als der Schichtebenenabstand im Graphit (3,35 Å) ist. Es kann dies damit zusammenhängen, daß die Zahl der HMPT-Moleküle verschieden ist, z.B. 2 pro Natriumatom in der 1. Stufe und 4 pro Natriumatom in der 2. Stufe. Dies entspräche der auch in dieser Arbeit schon mehrfach erwähnten Tatsache, daß mit Sinken des Metallgehaltes in der Verbindung die Zahl der eingelagerten Neutralmoleküle zunimmt, vgl. Seite 26 . Da es leider auch bei mehreren Versuchen nicht gelungen ist, von der Natriumverbindung eine einheitliche 1. oder 2. Stufe zu erhalten, können nur Vermutungen über die Idealzusammensetzung der beiden Stufen gemacht werden. Da in dem Präparat $[C_{36}]_{Gr}Na(HMPT)_{3,3}$ die Interferenzen der 1. Stufe etwas stärker erscheinen

als die der 2. Stufe, ist eine Zusammensetzung $[C_{32}]_{Gr}Na(HMPT)_x$ auszuschließen. Möglich ist dagegen für die 1. Stufe die Formel $[C_{27}]_{Gr}Na(HMPT)_x$ und für die 2. Stufe dann $[C_{54}]_{Gr}Na(HMPT)_x$. Das Verhältnis 54 C : 1 Me für die 2. Stufe würde auch gut auf die analytisch gefundenen Werte für die 2. Stufe der Lithiumverbindung passen.

Abbildung 6 zeigt eine Anordnung der Metallatome im Verhältnis zum Sechsecknetz der C-Ebenen, die dem Verhältnis 27 C : 1 Me entspricht. Die Metallatome bilden ein Sechseck mit der Kantenlänge von 3 $a_{Graphit}$.
Die sehr weiträumige Packung dürfte durch den großen Platzbedarf der HMPT-Moleküle bedingt sein.

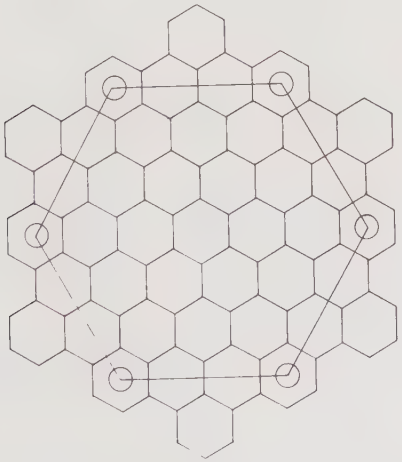


Abb. 6 : $[C_{27}]_{Gr}Me$ 1. Stufe
$[C_{54}]_{Gr}Me$ 2. Stufe
$[C_{81}]_{Gr}Me$ 3. Stufe

In der Einleitung ist schon erwähnt worden, daß nach Beginn dieser Arbeit eine Veröffentlichung von GINDEROW und SETTON[12] über die Einlagerung von Lithium und Natrium aus HMPT-Lösungen in Graphit erschienen ist. Die hier erzielten Ergebnisse weichen zum Teil erheblich von denen der französischen Autoren ab. Diese geben an, mit Lithium und Natrium jeweils nur eine 1. Stufe der Zusammensetzung $[C_{32}]_{Gr}Li(HMPT)_{1,0-1,77}$ und $[C_{27}]_{Gr}Na(HMPT)_{1,08-1,19}$ erhalten zu haben, alkaliärmere Stufen sollen nicht existieren. Die Zusammensetzung der Natriumverbindung mit 27 C : 1 Na entspricht der Anordnung in Abbildung 6 .

Zunächst einmal fällt auf, daß GINDEROW und SETTON niedrigere und bei der Lithiumverbindung stark schwankende Molverhältnisse für HMPT finden. Dies erklärt sich vermutlich daraus, daß die beiden Autoren die Präparate nach der Darstellung nur mit HMPT gewaschen haben und das anhaftende Lösungsmittel durch Erhitzen im Vakuum auf 5o bis 8o°C entfernten. Unter diesen Bedingungen dürfte schon eine Zersetzung der Präparate durch Verlust von HMPT eintreten. Die hier dargestellten Präparate wurden dagegen durch Waschen mit THF von anhaftendem Lösungsmittel befreit und nur bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet.

Daß GINDEROW und SETTON Präparate mit einem höheren Metallgehalt erhielten kann damit zusammenhängen, daß Ceylon-Graphit eingesetzt wurde. Versuche von STEIN[13] haben ergeben, daß die Menge des eingelagerten Alkalimetalls aus Naphthalin -Lithium- und Natrium-Lösungen stark abhängig ist von der Graphitsorte. Unterschiedliche Konzentrationen der Alkalimetall-HMPT-Lösungen können wohl kaum für die abweichende Zusammensetzung verantwortlich sein, da hier wie dort mit metallgesättigten Lösungen gearbeitet wurde. Erwähnt sei schließlich noch, daß nach Kenntnis der Ergebnisse der französischen Autoren noch ein weiteres Lithium-Präparat dargestellt wurde, das mit genau der gleichen Menge HMPT ausgewaschen wurde, wie in der französischen Arbeit angegeben ist (Präp. III). Auch hierbei ergab sich kein wesentlich höherer Metallgehalt. Die Diskrepanz

kann also nicht darauf zurückgeführt werden, daß durch zu langes Auswaschen mit HMPT eingelagertes Lithium aus der Graphitverbindung herausgelöst wird.
Eine weitere Diskrepanz besteht in den röntgenographischen Daten. GINDEROW und SETTON geben folgende Gitterkonstanten an:

$[C_{32}]_{Gr}Li(HMPT)_{1,0-1,77}$ a = 19,68 Å ; c = 30,48 Å
$[C_{27}]_{Gr}Na(HMPT)_{1,08-1,19}$ a = 12,73 Å ; c = 15,24 Å

Leider sind in der Arbeit keine Indizierungen aufgeführt, so daß nicht zu ersehen ist, durch welche Interferenzen die ungewöhnlich großen Werte für a und c bedingt sind. Da die beiden c-Achsen Vielfache von 7,62 Å sind, nehmen GINDEROW und SETTON an, daß dieser Wert dem Abstand der C-Ebenen in einer 1. Stufe entspricht. Die Aufweitung beträgt dann 7,62 - 3,35 = 4,27 Å, ein Wert, der für das große HMPT-Molekül wohl doch etwas zu klein ist, denn in der Lithium-Methylamin-Verbindung bewirkt das Methylamin schon eine Aufweitung von 3,55 Å .
Es fällt nun auf, daß die in dieser Arbeit für die 2. Stufen gefundenen Werte, Lithium-Verbindung c = 2 x 15,34 Å und Natrium-Verbindung c = 2 x 15,85 Å nahe bei den Werten liegen, die die französischen Autoren für die 1. Stufe angeben, während hier für die 1. Stufe der Natrium-Verbindung I_c = 11,90 Å erhalten wurde. Da in der Veröffentlichung der französischen Autoren die Darstellung der Präparate zwar sehr ausführlich beschrieben ist, aber nichts über das Abfüllen der Präparate für die Röntgenaufnahmen gesagt ist, wäre es denkbar, daß durch Luft- bzw. Feuchtigkeitseinfluß die 1. Stufe schon zu einer 2. Stufe abgebaut worden war, als sie zur Aufnahme kam.
Erwähnt sei schließlich noch, daß die Anordnung der Metallatome, die GINDEROW und SETTON für die Verbindung $[C_{32}]_{Gr}Li(HMPT)_{1,0-1,77}$ angeben, zwar das Verhältnis 32 C : 1 Li richtig wiedergibt, aber keine hexagonale Symmetrie mehr besitzt und daher dann auch nicht mehr mit hexagonalen Gitterkonstanten indiziert werden darf.

2.1.4.3 Reaktion von Graphit mit Kalium-HMPT-Lösung

Die Lösung von Kalium in HMPT ist wesentlich instabiler als die Lithium- bzw. Natriumlösungen[17]. Deshalb wurde in diesem Fall die Radikallösung nicht getrennt vom Graphit hergestellt, sondern die gesamte Umsetzung im Gefäß III (vgl. Abb. 5) durchgeführt.
Die Reaktionsmischung wurde solange gerührt, bis die vom Kalium ausgehenden blauen Schlieren nicht mehr vom Graphit entfärbt wurden. Dann wurde das Kalium mechanisch entfernt und das Graphitpräparat wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, aufgearbeitet und analysiert. Zwei unabhängig voneinander dargestellte Präparate ergaben folgende Zusammensetzung:

Präparat I $[C_{76}]_{Gr}K(HMPT)_{0,3}$

Präparat II $[C_{81}]_{Gr}K(HMPT)_{0,2}$

Ein Vergleich mit der Zusammensetzung der Lithium- und Natriumverbindung (vgl. Tab. 6) zeigt, daß die Kaliumverbindung weniger Metall enthält.
Der geringe Kaliumgehalt ist nicht etwa dadurch bedingt, daß der Graphit nur zum Teil reagiert hat, denn röntgenographisch war in dem Präparat kein Graphit mehr nachzuweisen. Wahrscheinlich ist die geringe Metallkonzentration in der HMPT-Lösung, die wegen der erwähnten Instabilität der Lösung nicht erhöht werden konnte, die Ursache für den niedrigen Kalium-Wert.
Weiterhin fällt auf, daß die beiden Präparate nur 0,2 - 0,3 Mole HMPT pro 1 Kaliumatom enthalten. Dem entspricht, daß die Präparate beim Erhitzen nur ganz schwach aufblähen, ohne daß wie bei den Lithium- und Natriumverbindungen Dämpfe, herrührend von Zersetzungsprodukten des HMPT, entweichen. Röntgenographisch ist einwandfrei festzustellen, daß eine Einlagerung stattgefunden hat. Die Diagramme weisen aber eine sehr starke Untergrundschwärzung auf, so daß die Auswertung erschwert wird. Allgemein gilt für die aus HMPT-Lösungen dargestellten Präparate, daß die Güte der Aufnahmen von den Lithium- über die

Natrium- zu den Kalium-Präparaten abnimmt.
Tabelle 1o bringt die Auswertung des Debyeogramms für das Präparat $[C_{81}]_{Gr}K(HMPT)_{o,2}$.

Tabelle 1o

Debyeogramm $[C_{81}]_{Gr}K(HMPT)_{o,2}$ $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

hexagonal a = 2,47 Å c_I = 18,33 Å
c_{II} = 12,23 Å

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$		hkl	
			gef.	ber.	I	II
ss	9,2	4,6	6,5	7,1	002	
ss	14,8	7,4	16,6	15,9/15,9	003	002
sst	2o,6	1o,3	32,o	28,3	004	
sst	21,8	1o,9	35,8	35,8		003
st	29,2	14,6	63,5	63,7/63,6	006	004
ss	37,8	18,9	1o4,9			
s	42,1	21,o5	129,o	129,4/129,4	100	100
s	43,2	21,6	135,5	136,5/133,4	102	101
s	44,9	22,45	145,8	145,3/145,3	103	102
s	51,8	25,9	19o,8	193,1/193,o	106	104
m	77,1	38,55	388,3	388,2/388,2	110	110
ss	8o,8	4o,4	42o,1	424,o		113
ss	81,6	4o,8	427,o			
s	84,8	42,4	454,7	451,9/451,8	116	114

Eine einwandfreie und eindeutige Indizierung aller Interferenzen gelingt nicht. Sehr wahrscheinlich besteht das Präparat nicht aus einer einheitlichen Stufe. In den beiden letzten Spalten sind zwei Indizierungen angegeben. Die Indizierung I mit I_c = 18,33 Å kann zwar das Auftreten der innersten Interferenz erklären, versagt aber bei der Deutung der zwei sehr intensiven Linien im Gebiet $\sin^2\vartheta$ = 32,o - 35,8 · $1o^{-3}$, die auf dem Film kaum zu trennen sind. Indizierung II mit I_c = 12,23 Å vermag wenigstens eine dieser Interferenzen zu deuten.

Über die Frage, welche Stufen vorliegen, lassen sich nur Spekulationen anstellen.

Der Wert I_c = 12,23 Å ist praktisch identisch dem I_c-Wert 12,2 Å der 3. Stufe von Kaliumgraphit $\left[C_{36}\right]_{Gr}K$. Es ist aber äußerst unwahrscheinlich und widerspricht allen bisherigen Beobachtungen, daß bei dem Verhältnis 81 C : 1 K schon eine 3. Stufe wie beim Kaliumgraphit auftreten kann, da ein durch direkte Umsetzung von dampfförmigem Kalium mit Graphit erhaltenes Präparat $\left[C_{6o}\right]_{Gr}K$ schon eine 5. Stufe ergab.

Geht man von der Indizierung mit I_c = 18,33 Å aus und nimmt ebenfalls eine 3. Stufe an, so ergibt sich ein Schichtabstand von 18,33 - 2 x 3,35 = 11,63 Å für die durch Kalium aufgeweitete Schicht. Dies entspricht etwa den Werten für die Lithium- und Natrium-HMPT-Graphitverbindungen. Merkwürdig bleibt allerdings noch, daß o,2 - o,3 Mole HMPT pro Kaliumatom diesen großen Schichtabstand hervorrufen können.

Nimmt man wie für die Natriumverbindung eine Packung mit dem Verhältnis 27 C : 1 Me an, so sollte für die 3. Stufe das Verhältnis 81 C : 1 K betragen, was genau dem analytisch gefundenen Wert entspricht.

Mit Sicherheit läßt sich nur sagen, daß auch Kalium aus HMPT-Lösung eingelagert wird, welche Stufe hierbei entsteht, muß noch offen bleiben. Die Behauptung von GINDEROW und SETTON[12], wonach Kalium in HMPT gelöst, mit Graphit nicht reagiert, ist damit widerlegt.

2.2 Metalldichalkogenid-Einlagerungsverbindungen

2.2.1 Ausgangssubstanzen

WS_2 (99,8 %, Korngröße 1,5 μ) wurde von der Firma Schuchardt, München, bezogen.
Das aus den Elementen dargestellte MoS_2 lieferte verwaschene Röntgenaufnahmen, die auch bei längerem Tempern der Präparate bei 1000°C nicht schärfer wurden. Deshalb wurde ein gut kristallisiertes Handelspräparat eines natürlichen Molybdänits (Firma Schuchardt), das durch Kochen mit verdünnter Salzsäure von Eisenverunreinigungen befreit worden war, bei den Reaktionen verwendet.
Für die Umsetzungen mit TiS_2 wurde ein aus $TiCl_4$ und H_2S bei 500°C dargestelltes Produkt verwendet.

2.2.2 Strukturen von TiS_2, MoS_2 und WS_2

Die Metalldichalkogenide MeX_2 mit vierwertigem Metall kristallisieren ganz überwiegend in Schichtengittern. Weit verbreitet in dieser Klasse ist der CdJ_2-Typ. Bei den in diesem Gitter kristallisierenden Disulfiden bilden die Schwefelatome für sich dicht gepackte Schichten, die in einer hexagonalen Kugelpackung aufeinanderfolgen. Zwischen zwei Schwefelschichten befindet sich jeweils eine Schicht von Metallatomen. Jedes Metallatom wird von sechs Schwefelatomen umgeben, die unter sich ein verzerrtes Oktaeder bilden. Die einzelnen Schichtpakete, die aus den zwei Schwefelschichten und der Metallschicht gebildet werden, liegen identisch übereinander. Daher entspricht die hexagonale c-Achse - das ist die Achse senkrecht zu den Schichtebenen - dem Abstand von einer Metallschicht zur nächsten. In diesem CdJ_2-Typ kristallisieren

die Disulfide und Diselenide von Titan, Zirkonium, Zinn u.a.[21].

Die Dichalkogenide der Kationen mit der Konfiguration d^1 und d^2 wie Nb^{4+}, Ta^{4+}, Mo^{4+} und W^{4+} kristallisieren nicht im CdJ_2-Typ, sondern im Molybdänit-Typ (s. Abb. 7). Auch hier ist jede Metallschicht von zwei Schwefelschichten umgeben. Im Unterschied zum CdJ_2-Typ bilden die Schwefelatome aber untereinander kein Oktaeder, sondern ein trigonales Prisma. Da die Schwefelatome eines S-Me-S-Paketes identische Lagen übereinander einnehmen, sind die Schichtpakete zueinander versetzt. Die Identitätsperiode in Richtung der c-Achse umfaßt zwei Schichtpakete MeX_2 und wird dadurch gleich dem doppelten Abstand der Schichtpakete. Im MoS_2-Typ kristallisieren außer MoS_2 noch NbS_2, $NbSe_2$, TaS_2, $TaSe_2$, WS_2 und WSe_2.

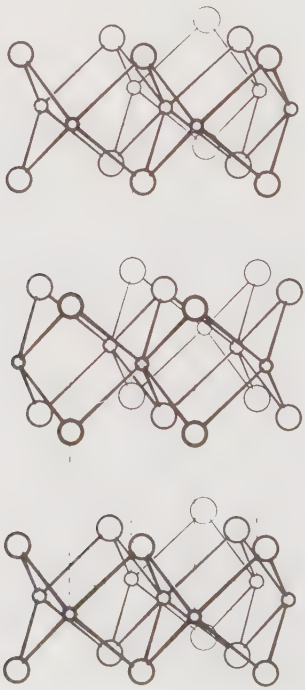


Abb. 7 : Molybdänit-Gitter

TiS_2 und die im MoS_2-Typ kristallisierenden Verbindungen haben mit Graphit nicht nur gemeinsam, daß sie in Schichtengittern kristallisieren, sondern daß sie auch elektrische Leitfähigkeit besitzen und gegenüber stark elektropositiven Metallen als Elektronenakzeptoren wirken können. Wenn die Bindung innerhalb der MeX_2-Schichtpakete genügend stark ist, werden bei der Reaktion mit Alkalimetallen diese zwischen die Schichtpakete unter Bildung von Alkali-Metalldichalkogenidverbindungen eingelagert. Die Konstitution dieser Verbindungen kann in Analogie zu den Metall-Graphitverbindungen durch eine polare Grenzform $A^+(MeX_2)^-$ beschrieben werden.

Die Reaktion von TiS_2 und MoS_2 mit den geschmolzenen Alkalimetallen verläuft sehr heftig und führt zu Ti- bzw. Mo-Metall und Alkalisulfid.
Dagegen konnten mit blauen Ammoniaklösungen der Alkalimetalle sowie des Europiums ebenso wie beim Graphit Einlagerungsverbindungen erhalten werden[14)22)]. Gibt man blaue Lösung im Überschuß zu, so entstehen schwarze, zum Teil pyrophore Substanzen, die durch Wasser unter heftiger Reaktion zu MeX_2, Alkalihydroxid und Wasserstoff zersetzt werden.
Die Zusammensetzung der Alkali-Metalldichalkogenid-Einlagerungsverbindungen ist merkwürdigerweise fast unabhängig von der Art des Alkalimetalls A, aber abhängig von dem Kation des Metalldichalkogenids: $A_{0,8}TiS_2$, $A_{0,6}MoS_2$, $A_{0,5}WS_2$. Da das Wirtsgitter MeX_2 in Richtung der Schichtebenen genügend Platz bietet, um selbst von den großen Cs-Ionen ein Alkalimetallion pro MeX_2 entsprechend der Zusammensetzung $AMeX_2$ einzulagern, muß die Tatsache, daß weniger Alkalimetall aufgenommen wird, mit der Elektronenkonzentration im Wirtsgitter MeX_2 in ursächlichem Zusammenhang stehen.
Die Struktur der eingesetzten Metalldichalkogenide wird durch die Einlagerung nur wenig verändert. Die MeX_2-Lagen bleiben erhalten, und auch die a-Achse, die durch den Abstand Me-Me bzw. X-X in den Schichten gegeben ist, wird

praktisch nicht verändert. Dagegen wird durch die Einlagerung je einer Metallschicht zwischen zwei MeX_2-Schichten die c-Achse vergrößert. Die Aufweitung hängt von der Art und der Menge des eingelagerten Metalls ab und kann zwischen 0,5 Å und 3,4 Å betragen.
In zwei Punkten besteht ein charakteristischer Unterschied zwischen den Alkaligraphitverbindungen und den Alkali-MeX_2-Verbindungen:

1) Bei den A_xMeX_2-Verbindungen tritt keine stufenweise Einlagerung auf, sondern es entsteht jeweils nur eine Verbindung mit der Struktur einer 1. Stufe. Wird weniger als die benötigte Menge Metall angeboten, so tritt ein entsprechender Anteil MeX_2 nicht in Reaktion, so daß man ein inhomogenes Reaktionsprodukt erhält.

2) Die Alkalimetalle Natrium bis Caesium werden ohne NH_3-Moleküle in das MeX_2-Wirtsgitter eingelagert. Nur die Lithium-MeX_2-Verbindungen enthalten etwa 1 NH_3/Lithiumatom.

2.2.3 Reaktion von TiS_2, MoS_2 und WS_2 mit Naphthalin-Kalium

Beim Rühren einer Naphthalin-THF-Lösung mit Kalium bildet sich rasch das grüne Monoanion. Bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ist die Lösung sehr stabil.
Wird die Lösung des Radikalions mit den oben genannten Metallsulfiden zur Reaktion gebracht, so verschwindet sofort die grüne Farbe. Gleichzeitig verlieren die Sulfide ihren metallischen Glanz.
Zur Darstellung der an Kalium gesättigten Verbindungen wurde die Radikallösung im Überschuß zugegeben, so daß die überstehende Lösung noch grün gefärbt war. Nach einstündigem Rühren wurde das Reaktionsprodukt unter Luftabschluß abfiltriert, mit THF-Lösung viermal gewaschen und im Vakuum

getrocknet. Die Verbindungen sahen mattschwarz aus, waren pyrophor und zersetzten sich mit Wasser unter Gasentwicklung, wobei kein H_2S-Geruch festzustellen war.
Die Analysen (siehe dazu experimenteller Teil) gaben folgende Werte:

Tabelle 11

Kalium-WS_2:	Präp. I	Präp. II	Kalium-MoS_2		Kalium-TiS_2	
W	66,9 %	67,1 %	Mo	53,6 %	Ti	33,8 %
S	23,7 %	23,4 %	S	35,5 %	S	44,2 %
K	8,3 %	8,1 %	K	1o,8 %	K	21,o %
Summe :	98,9 %	98,6 %		99,9 %		99,o %
	K : W : S	K : W : S		K : Mo : S		K : Ti : S
	o,59: 1 : 2,o	o,57: 1 : 2,o		o,49: 1 : 1,98		o,76: 1 :1,95

Für die Zusammensetzung der Verbindungen ergeben sich folgende Formeln:

$K_{o,6}WS_2$ $K_{o,5}MoS_2$ $K_{o,8}TiS_2$

Zum Vergleich seien die von SICK[22)] und GRAMS[14)] mit Kalium und flüssigem Ammoniak erhaltenen Werte angeführt:

$K_{o,45}WS_2$ $K_{o,6}MoS_2$ $K_{o,8}TiS_2$

Für die TiS_2-Verbindung ergibt sich völlige Übereinstimmung, bei den beiden anderen Sulfiden treten geringe Abweichungen in der Zusammensetzung auf. Aus der Radikallösung lagert WS_2 etwas mehr Kalium, MoS_2 dagegen etwas weniger Metall ein, als aus den Lösungen in flüssigem Ammoniak. Zumindest im Fall der WS_2-Verbindungen können die Abweichungen nicht auf Analysenfehler zurückgeführt werden, da die Werte jeweils an zwei unabhängig voneinander dargestellten Präparaten reproduzierbar erhalten wurden. Möglicherweise spielt bei den nicht sehr ins Gewicht

fallenden Unterschieden in der Zusammensetzung die Darstellungstemperatur eine Rolle, die bei den aus flüssigem NH_3 erhaltenen Präparaten um 5o bis 8o°C tiefer lag.

Die Debyeogramme der oben beschriebenen Kaliumeinlagerungsverbindungen des TiS_2, MoS_2 und WS_2 sind praktisch identisch mit den Aufnahmen, welche von den entsprechenden, in flüssigem NH_3 dargestellten Präparaten erhalten wurden.

Tabelle 12

Gitterkonstanten der TiS_2, MoS_2 und WS_2-Einlagerungsverbindungen

Werte nach SICK bzw. GRAMS in Klammer

Formel	a [Å]		c [Å]		Aufweitung in c-Richtung	
$K_{o,8}TiS_2$	3,5o	(3,49)	22,7	(22,69)	1,9o	(1,89)
$K_{o,5}MoS_2$	3,22	(3,25)	16,18	(16,2)	1,94	(1,95)
$K_{o,6}WS_2$	3,2o	(3,15)	16,63	(16,38)	2,13	(2,oo)

In den folgenden Tabellen 13 , 14 und 15 sind die vollständigen Indizierungen der hier dargestellten Präparate angegeben.

Die Werte für die TiS_2- und MoS_2-Verbindungen stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Gitterkonstanten der aus flüssigem Ammoniak erhaltenen Präparate überein. Bei der WS_2-Verbindung sind die Abweichungen wohl auf die etwas andere Zusammensetzung zurückzuführen.

Tabelle 13

Debyeogramm $K_{0,8}TiS_2$ $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal a = 3,5o Å c = 22,7 Å

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
st	11,9	5,95	1o,7	1o,4	003
s	23,9	11,95	42,8	41,6	006
ss	27,6	13,8	56,9	58,3	-
ss	3o,8	15,4	7o,5	69,5	102
ss	32,o	16,o	76,o	76,1	105-ß
st-m	34,4	17,2	87,4	87,6	103-TiS_2
st	35,6	17,8	93,4	93,8/93,5	105/009
ss	4o,8	2o,4	121,5	121,5	017
sss	43,8	21,9	139,1	138,8	108
s	52,2	26,1	193,5	194,1	110

Tabelle 14

Debyeogramm $K_{0,5}MoS_2$ $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal a = 3,22 Å c = 16,18 Å

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
st	11,5	5,75	1o,1	9,1	002
s	22,5	11,25	38,o	36,3	004
s	33,o	16,5	8o,7	76,4	100
ss	36,6	18,3	98,6	96,8	103
s	39,8	19,9	115,9	112,7	104
ss	42,8	21,4	133,1	133,2	105
ss	44,9	22,45	145,8	145,3	008
s	46,9	23,45	158,3	158,1	106

Fortsetzung Tabelle 14 :

Int.	2 θ	θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	hkl
ss	51,o	25,5	185,3	187,9	107
ss	55,7	27,85	218,3	221,7	108
s	68,1	34,o5	313,5	314,7	202
s	71,9	35,95	344,6	341,9	204
s	84,3	42,15	45o,3	456,7	1110
s	95,4	47,7	547,1	555,3	213

Tabelle 15

Debyeogramm $K_{o,6}WS_2$ $Cu_{K\alpha}$-Strahlung
hexagonal a = 3,2o Å c = 16,63 Å

Int.	2 θ	θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	hkl
sst	1o,8	5,4	8,9	8,6	002
st	21,8	1o,9	35,8	34,4	004
sst	32,8	16,4	79,7	77,4	006/100
sss	34,2	17,1	86,5	86,o	102
m	36,2	18,1	96,5	96,7	103
st	39,1	19,55	111,9	111,8	104
ss	42,5	21,25	131,4	131,1	105
m	43,7	21,85	138,5	137,6	008
st	46,3	23,15	154,5	154,8	106
s	5o,8	25,4	184,o	182,7	107
st	55,3	27,65	215,3	215,o	108/0010
m	57,4	28,7	23o,6	232,2	110
m	58,6	29,3	239,5	24o,8	112
s	6o,1	3o,o5	25o,7	251,5	109
s	62,o	31,o	265,3	266,6	114
m	67,6	33,8	3o9,5	3o9,6	0012/116/200
s	71,4	35,7	34o,5	344,o	204

Fortsetzung Tabelle 15 :

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
s	74,4	37,2	365,5	369,8	118
s	76,8	38,4	385,8	387,o	206
st	83,5	41,75	443,4	447,2	208
m	94,7	47,35	54o,9	541,8	210

2.2.4 Reaktion von WS_2 mit Naphthalin-Natrium

Die grüne Lösung von Naphthalin-Natrium in THF bildet sich nicht so leicht wie die entsprechende Kaliumlösung. Erst nach etwa halbstündigem Rühren gehen vom Natrium grüne Schlieren aus, welche die Bildung von Naphthalin-Radikalen anzeigen. Trotzdem lassen sich auch hier stabile Lösungen darstellen.
Bei der Umsetzung mit WS_2 verschwindet die Farbe des Carbanions sehr rasch; es tritt also sofort Reaktion ein. Präparate, die mit einem Überschuß an Radikallösung hergestellt wurden - wenn also die überstehende Lösung noch grün war - , ergaben überraschende Analysenwerte: 1 W : 2 S : 4 Na . Das stöchiometrische Verhältnis 4 Na : 1 W legte die Vermutung nahe, daß das Wolframsulfid durch das Natrium zum Metall reduziert und Na_2S gebildet wurde.
Diese Vermutung wurde durch die Debyeaufnahmen bestätigt. Die Interferenzen des WS_2 waren verschwunden, dafür traten wenige diffuse Linien auf, die den stärksten Linien von Wolfram und Na_2S zugeordnet werden konnten. Die verwaschene Röntgenaufnahme und das pyrophore Verhalten des Präparates zeigten, daß die Reaktionsprodukte entsprechend ihrer Entstehung in sehr fein verteilter Form vorlagen.

Weitere Versuche ergaben, daß die Reduktion des WS_2 über die Zwischenstufe der Einlagerungsverbindung verläuft. Wird nur wenig Radikallösung angeboten, so zeigt das Debyeogramm neben nicht umgesetztem WS_2 die Interferenzen einer Einlagerungsverbindung (s. Tab. 16). Die Gitterkonstanten der Einlagerungsverbindung Na_xWS_2 entsprechen mit a = 3,2o Å und c = 14,91 Å etwa denen, die SICK[22] bei dem aus einer Lösung von Natrium in flüssigem NH_3 erhaltenen Präparaten $Na_{o,5}WS_2$ zu a = 3,19 Å und c = 15,o8 Å gefunden hat.

Man wird daraus auf annähernd die gleiche Zusammensetzung der aus Natrium in Ammoniak und der aus Naphthalin-Natriumlösung erhaltenen Einlagerungsverbindung schließen dürfen. Eine analytische Bestimmung der Zusammensetzung der Einlagerungsverbindung ist praktisch nicht möglich, da es nicht gelingt, die Reaktion so ablaufen zu lassen, daß die maximale Menge Natrium eingelagert wird, aber noch keine Reduktion des Wolframsulfids einsetzt.

Als Ergebnis ist also festzustellen, daß Naphthalin-Natrium in THF mit Wolframsulfid eine Einlagerungsverbindung gibt, daß aber abweichend von der Reaktion in flüssigem Ammoniak hier die Umsetzung weiter geht und schließlich bis zum metallischen Wolfram führt.

Tabelle 16

Debyeogramm Umsetzungsprodukt WS_2 + Lösung von Naphthalin-Natrium in THF im Unterschuß

hexagonal $Cu_{K\alpha}$-Strahlung WS_2: a = 3,16 Å c = 12,35 Å

Na_xWS_2: a = 3,2o Å c = 14,91 Å

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$		hkl	
			gef.	ber.	WS_2	Na_xWS_2
sst	12,o	6,o	1o,9	1o,7		002
sst	14,6	7,3	16,2	15,6	002	
s	23,9	11,95	42,8	42,8		004
ss	29,1	14,55	63,1	62,4	004	
st	33,o	16,5	8o,7	79,3	100	
ss	35,9	17,95	95,o	94,9	102	
s	37,3	18,65	1o2,2	1o1,7		103
st	39,6	19,8	114,7	114,4	103	
st	4o,7	2o,35	12o,9	12o,4		104
s	44,2	22,1	141,5	141,7	104	
m	5o,o	25,o	178,6	176,8	105	
ss	57,7	28,85	232,8	232,8		110
ss	58,5	29,25	238,7	237,9	110	
ss	59,2	29,6	244,o	243,5		112
s	6o,5	3o,25	253,7	253,5	112	
s	72,8	36,4	352,1	352,3	203	
s	75,8	37,9	377,3	378,3	116	

2.2.5 Reaktion von WS_2 mit Naphthalin-Lithium

Lithium löst sich noch träger als Natrium in einer Naphthalin-THF-Lösung. Wenn die Lithium-Radikallösung im Überschuß mit WS_2 umgesetzt wird, tritt ebenfalls Reduktion zu Wolfram ein. Die Analyse ergibt das stöchiometrische Verhältnis 1 W : 2 S : ~ Li . Auf der Röntgenaufnahme des Reaktionsproduktes treten keine Linien des Wolframsulfids mehr auf, sondern nur sehr breite unscharfe Interferenzen, die dem Wolfram und Lithiumsulfid zugeordnet werden können.

Die Reduktion des Wolframsulfids mit Naphthalin-Lithiumlösung verläuft im Unterschied zur Reduktion der analogen Natriumverbindung nicht über die Zwischenstufe der Einlagerungsverbindung.
Dies ergab sich aus einer Versuchsserie, in der in sechs Ansätzen zunehmende Mengen an Naphthalin-Lithium dem Wolframsulfid angeboten wurden. Bei geringen Mengen der Radikallösung zeigten die Debyeogramme der Reaktionsprodukte nur die Linien des unveränderten Wolframsulfids. Wurden etwa 90 % der auf die Zusammensetzung $Li_{0,5}WS_2$ berechneten Menge Naphthalin-Lithium angeboten, so waren im Reaktionsprodukt röntgenographisch neben den WS_2-Interferenzen diffuse Linien von Wolframmetall und Lithiumsulfid zu erkennen.

2.2.6 Reaktion von MoS_2 mit einer Lösung von Lithium in HMPT

Lithium löst sich ebenso wie die anderen Alkalimetalle in HMPT mit blauer Farbe. Bei der Einwirkung einer solchen Lösung auf MoS_2 entstand zunächst eine Einlagerungsverbindung Li_xMoS_2, bei weiterer Zugabe der Lithium-HMPT-Lösung trat jedoch auch hier wie oben Reduktion zum Metall unter Bildung von Li_2S ein. Tabelle 17 zeigt die Indizierung des Debyeogramms eines Reaktionsprodukts von MoS_2 mit einer

Lithium-HMPT-Lösung, wobei die Lithiumlösung nicht im Überschuß eingesetzt war. Die auftretenden Interferenzen lassen sich unverändertem MoS_2 (a = 3,16 ; c = 12,27 Å) und einer Einlagerungsverbindung mit den Gitterkonstanten

a = 3,2o Å
c = 18,5o Å

zuordnen. Die Aufweitung für die Einlagerungsverbindung beträgt damit (18,5o - 12,27) : 2 = 3,11 Å pro eingelagerte Lithiumschicht.

Tabelle 17

Debyeogramm Reaktionsprodukt: MoS_2 + Lithium-HMPT-Lösung

hexagonal MoS_2: a = 3,16 Å c = 12,27 Å
Li_xMoS_2: a = 3,2o Å c = 18,5o Å

$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 1o^3$ gef.	ber.	hkl MoS_2	hkl Li_xMoS_2
sst	9,7	4,85	7,1	7,1		002
sst	14,6	7,3	16,2	15,8	002	
ss	19,3	9,65	28,1	28,4		004
st	32,7	16,35	79,2	79,5	100	
sss	38,o	19,o	1o6,o	1o6,o		104
s	39,6	19,8	114,7	113,6/		008
				115,o	103	
ss	41,o	2o,5	122,6	121,9		105
s	44,6	22,3	144,o	142,7	104	
sss	48,o	24,o	165,4	164,5		107
ss	49,9	24,95	177,9	177,5		0010
m	58,1	29,o5	235,7	232,8		110
s	6o,4	3o,2	253,o	254,3	112	
sss	68,o	34,o	312,7	31o,4		200

Für die aus flüssigem Ammoniak dargestellte Verbindung mit der Zusammensetzung $Li_{1,1}MoS_2(NH_3)_{0,6}$ hat SICK die Gitterkonstanten zu a = 3,21 Å und c = 19,00 Å bestimmt, woraus sich eine Aufweitung pro Lithiumschicht von 3,36 Å ergibt. Dieser große Wert für die Lithiumverbindung im Vergleich mit den entsprechenden, sehr viel kleineren Werten für die Natrium- und Kalium-Einlagerungsverbindungen mit 1,35 Å bzw. 1,95 Å kann wohl nur durch das mit dem Lithium zusammen eingelagerte Ammoniak bedingt sein, wie ja auch die Aufweitung der Alkaliammingraphitverbindungen größer ist als die der NH_3-freien Verbindungen. Da das hier aus der HMPT-Lösung erhaltene Präparat eine ähnlich große Aufweitung von 3,11 Å zeigt, ist anzunehmen, daß zusammen mit dem Lithium auch HMPT-Moleküle mit eingelagert werden.

Die hier mit Naphthalin-Lithium und der Lösung von Lithium in HMPT erhaltenen Ergebnisse finden eine gewisse Parallele in einer Beobachtung, die SICK bei der Umsetzung von WS_2 mit Lithium, gelöst in Methylamin, gemacht hat. Hierbei entstand zunächst auch eine Einlagerungsverbindung, die mit Wasser noch unter Wasserstoffentwicklung und Rückbildung von WS_2 reagierte. Bei der Umsetzung mit einem grösseren Überschuß an Lithium wurde dann ein Präparat isoliert, dessen Debyeogramm keine Interferenzen mehr erkennen ließ. Die Analyse ergab ein Verhältnis von 6 Li : 1 W : 2 S : 2 CH_3NH_2 . Vermutlich bestand auch dieses Präparat aus 2 Li_2S, fein verteiltem Wolfram und Lithium-Methylamid. Auch hier führt also ein Überschuß an Lithium zur Reduktion des Wolframsulfids.

Die vorstehenden Versuche mit Naphthalin-Lithium sowie mit Lithium gelöst in HMPT oder Methylamin zeigen deutlich, daß in der Reihe der Alkalimetalle Lithium im Reduktionsvermögen eine Sonderstellung einnimmt.

2.2.7 Gründe für die unterschiedliche Reaktivität von Naphthalin-Alkali-THF-Lösungen

Bei den Reaktionen von Alkalimetall-Ammoniaklösungen mit Graphit einerseits und mit Metalldichalkogeniden andererseits sind keine vergleichbar großen Unterschiede im reaktiven Verhalten beim Wechsel der Kationen aufgetreten, wie sie bei den oben beschriebenen Versuchen beobachtet wurden.

So bilden alle Alkalimetalle, gelöst in flüssigem Ammoniak, mit Graphit Verbindungen des allgemeinen Typs $[C_{12}]_{Gr}Me(NH_3)_2$. Bei den analogen Reaktionen von Lithium, Natrium und Kalium mit z.B. WS_2 entstehen die Einlagerungsverbindungen A_xWS_2. Eine Reduktion des Wolframs wurde auch bei Anwendung eines Überschusses an Alkalimetall nie beobachtet. Daß die Naphthalin-Alkalilösungen stark reduzierend wirken, ist bekannt. Insofern war es nicht überraschend, daß MoS_2 bzw. WS_2 durch diese Lösungen bis zum Metall reduziert werden, ungewöhnlich war jedoch die Abstufung im reaktiven Verhalten. Da der elektropositive Charakter der Alkalimetalle und damit ihr Reduktionsvermögen mit steigender Größe des Alkalimetalls vom Lithium zum Kalium hin zunimmt, sollte Naphthalin-Kalium am stärksten reduzierend wirken, während experimentell gerade der umgekehrte Gang in der Reihe der Alkalimetalle beobachtet wurde.

Die Erklärung für die Abstufung im reaktiven Verhalten der Naphthalin-Alkalilösungen ergab sich aus Arbeiten, in denen aus Leitfähigkeitsmessungen und aus spektroskopischen Untersuchungen Aussagen über den Zustand der Alkaliionen und der Carbanionen in diesen Lösungen gemacht werden[23)24)].

Grundsätzlich können drei verschiedene Ionenarten vorkommen:

1) freie, solvatisierte Ionen,
2) sogenannte "solvent-separated ion pairs", d.h. durch Lösungsmittelmoleküle getrennte Ionenpaare, und
3) "contact or intimate ion pairs", d.h. assoziierte Ionenpaare.

Die drei genannten Zustände stellen verschiedene Grade von Ionisation und Dissoziation dar, die man folgendermaßen formulieren kann:

$$RX \rightleftharpoons R^+X^- \rightleftharpoons R^+ \,||\, X^- \rightleftharpoons R^+ + X^-$$

"contact" oder "intimate ion pair" — "solvent separated ion pair" — freies solvatisiertes Ion

Die Existenz von "solvent-separated"-Ionenpaaren und von "contact"-Ionenpaaren wird durch den Verlauf der potentiellen Energie in Abhängigkeit von der Entfernung zwischen Kation und Anion erklärt. Die potentielle Energie eines 1-1-Elektrolyten zeigt zum Beispiel zwei Minima bei r = 3 und r = 6 Å . Bei diesen beiden Abständen sind unter den angenommenen Bedingungen "contact"- und "solvent-separated"-Ionenpaare existent (vgl. Abb. 8). Verantwortlich für die Art der auftretenden Ionenpaare sind folgende Parameter: das Anion, das Lösungsmittel, die Temperatur und die Größe des Kations.

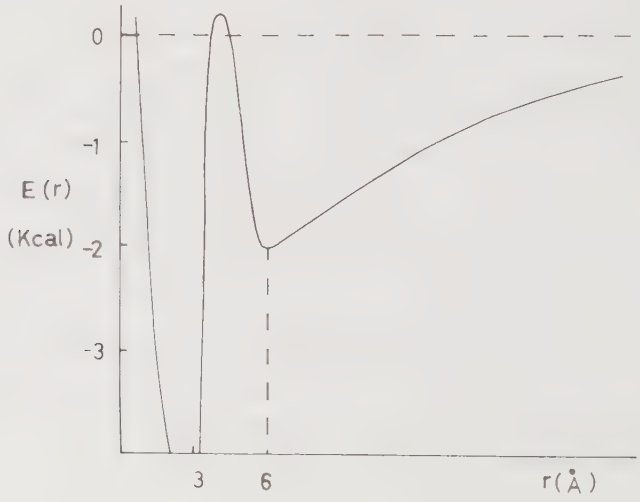


Abb. 8: Verlauf der potentiellen Energie eines 1-1-Elektrolyten

Der Einfluß des Lösungsmittels zeigt sich z.B. darin, daß Fluoren-Lithium (Fluoren verhält sich analog wie Naphthalin) gelöst in Dioxan nur "contact"-Ionenpaare bildet, während in THF der Anteil an "solvent-separated"-Ionenpaaren schon etwa 80 % betragen dürfte. In 1,2-Dimethoxyäthan liegen nur noch die letzteren vor.
Der Übergang der "contact"-Ionenpaare in die "solvent-separated"-Ionenpaare ist ein exothermer Vorgang, so daß mit steigender Temperatur die Konzentration der "contact"-Ionenpaare zunimmt. So liegen in einer Lösung von Naphthalin-Natrium in THF bei Zimmertemperatur überwiegend die letzteren vor, bei -60°C dagegen existieren fast ausschließlich die "solvent-separated"-Ionenpaare.
Besonders bemerkenswert ist der Einfluß des Kations auf die Dissoziation. In einer Lösung von Naphthalin-Lithium in THF liegen bei Raumtemperatur 60 - 80 % "solvent-separated"-Ionenpaare vor, während bei Naphthalin-Natrium dieser Anteil auf wenige Prozente zurückgeht, und bei der Kaliumverbindung ausschließlich die "contact"-Ionenpaare existieren. Die Tendenz zur Bildung der "solvent-separated"-Ionenpaare nimmt also mit steigender Größe des Kations vom Lithium zum Caesium ab als Folge der in dieser Reihenfolge abnehmenden Solvatationsenergie.
Nach HOGEN-ESCH und SMID unterscheiden sich nun die verschiedenen Ionenpaare in ihrer Reaktionsfähigkeit beträchtlich. Die "solvent-separated"-Ionenpaare sind ähnlich reaktionsfähig wie die freien solvatisierten Ionen, während die "contact"-Ionenpaare eine wesentlich geringere Reaktionsfähigkeit besitzen. Da die Konzentration der letzteren, wie oben erwähnt, vom Lithium zum Kalium hin zunimmt, ist die nach dem elektropositiven Charakter der Metalle zu erwartende Reihenfolge für die Reaktionsfähigkeit umgekehrt.
Bei der Reaktion von TiS_2, MoS_2 und WS_2 mit Naphthalin-Kaliumlösung, in der nur die weniger reaktionsfähigen "contact"-Ionenpaare existieren, entsteht nur die Einlagerungsverbindung.

Auch mit Naphthalin-Natrium bildet sich zunächst die Einlagerungsverbindung, bei hinreichendem Überschuß der Lösung bewirken aber die, wenn auch nur in geringer Menge vorhandenen reaktionsfähigeren "solvent-separated"-Ionenpaare dann weitere Reduktion bis zum Metall. Die Lithiumlösung ist durch die hohe Konzentration an "solvent-separated"-Ionenpaaren so reaktionsfähig, daß die Stufe der Einlagerung nicht mehr gefaßt werden kann, und daß sofort Reduktion zum Metall eintritt. Die hier beobachtete Abstufung im reaktiven Verhalten der Naphthalin-Alkalimetalllösungen findet damit eine befriedigende Erklärung.

Wie schon erwähnt, hängt es sehr stark vom Lösungsmittel ab, welche Ionenpaare auftreten. So bilden sich in Dioxan z.B. nur die "contact"-Ionenpaare, in Dimethylsulfoxid (DMSO) nur die "solvent-separated"-Ionenpaare. Danach sollte man erwarten, daß in Dioxan mit Naphthalin-Lithium eine Einlagerungsverbindung entstehen sollte, in DMSO mit Kalium dagegen Reduktion zum Metall erfolgt . Entsprechende Versuche verliefen leider ergebnislos, weil es nicht gelang, Naphthalin-Alkalilösungen in den beiden Lösungsmitteln darzustellen.
Die direkte Reaktion von Kalium mit Naphthalin ist in DMSO nicht möglich, da Kalium sehr heftig mit DMSO unter Feuererscheinung reagiert. Deshalb wurde zuerst Naphthalin-Kalium in THF hergestellt, das THF im Vakuum abgezogen, und der feste Rückstand in DMSO gelöst. Bei der Umsetzung dieser Lösung, die nicht die grüne Farbe des Radikal-Anions zeigte, trat mit Wolframsulfid überhaupt keine Reaktion ein. Offensichtlich ist das Naphthalin-Kalium beim Entfernen des THF oder bei Zugabe von DMSO verändert worden. Erwähnt sei, daß auch eine Lösung von Naphthalin-Kalium in THF, die mit DMSO verdünnt war, keine Reaktion mit Wolframsulfid ergab.
Ähnliche Schwierigkeiten ergaben sich beim Arbeiten mit Naphthalin-Lithium in Dioxan. Lithium bildet mit Naphthalin in Dioxan in direkter Reaktion keine Radikal-Lösung. Daher wurde auch hier zunächst Naphthalin-Lithium

in THF hergestellt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Dioxan gelöst. Bei Zugabe von WS_2 trat keine Entfärbung oder auch nur Aufhellung der dunkelbraunen Lösung ein, und auch das Debyeogramm des Bodenkörpers zeigte nur Interferenzen des eingesetzten WS_2. Vermutlich traten auch hier beim Entfernen des THF intermolekulare Reaktionen (Disproportionierung u.a.) ein, so daß in der Dioxanlösung nicht mehr genügend reaktionsfähige Carbanionen vorhanden waren.

Über die Natur der blauen Lösungen von Lithium in Methylamin und Hexamethylphosphorsäuretriamid ist noch zu wenig bekannt, um eine Erklärung dafür zu geben, daß auch diese Lösungen mit WS_2 bzw. MoS_2 über die Stufe der Einlagerungsverbindung schließlich bis zum Metall führen.

Bemerkenswert bleibt schließlich die Feststellung, daß Naphthalin-Lithium und -Natrium in THF auf die Metalldichalkogenide MeX_2 stärker reduzierend wirken als die Lösungen dieser Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Ausgangssubstanzen

3.1.1 Wirtsgitter

Als Ausgangssubstanz wurde natürlicher Graphit der Firma Kropfmühl, Passau, verwendet. Es standen dabei sehr feiner Pudergraphit "Purity" und grobkristalliner Flockengraphit zur Verfügung. Um Silikate und SiO_2 zu entfernen, wurde der schon vorgereinigte Graphit mehrmals mit HF/H_2SO_4 abgeraucht. Kleinere Mengen Eisen wurden durch Kochen mit HCl abgetrennt. Die Feinreinigung erfolgte im Chlorstrom bei 800°C, dann wurde chloridfrei gewaschen. Puritygraphit wurde anschließend durch ein Sieb mit 10 000 Maschen/cm^2 gesiebt. Die maximale Teilchengröße des Puritygraphits betrug etwa 60 μ, die des Flockengraphits nach Siebung (Sieb 3 600 Maschen/cm^2) etwa 100 μ.

Bei den Arbeiten mit WS_2 wurde ein Handelspräparat der Firma Schuchardt, München, (99,8 %, Korngröße 1,5 μ) verwendet.
Da ein aus den Elementen dargestelltes MoS_2-Präparat nur schlechte Röntgenaufnahmen lieferte, wurde ein durch Kochen mit HCl von Eisenverunreinigungen befreites Präparat der Firma Schuchardt, München, eingesetzt.

TiS_2 wurde nach der von BILTZ, EHRLICH und MEISEL[25] verbesserten Ebelmenschen Methode aus $TiCl_4$ und H_2S bei 500°C dargestellt. Das gebildete TiS_2 enthielt noch etwas Chlorid, welches durch Nachbehandeln mit H_2S entfernt wurde. Zur Abtrennung der restlichen Spuren von Chlorid wurde das Präparat mit überschüssigem Schwefel bei 600°C in einer evakuierten Ampulle zu TiS_3 umgesetzt. Noch vorhandenes Chlorid ging dabei in Schwefelchlorid über, das sich im Vakuum leicht entfernen ließ. Anschließend wurde das TiS_3 bei 530°C im Vakuum zu olivgrünem TiS_2 abgebaut.

3.1.2 Metalle

Die Alkalimetalle wurden unter Petroläther von der Oxid- und Carbonatschicht befreit und dann in die ausgeheizte, mit Stickstoff gefüllte Apparatur gegeben. Auf Seite 2o ist die Apparatur abgebildet, mit der sämtliche Einlagerungsverbindungen dargestellt wurden. Die in Gefäß II gebildeten Metallösungen wurden jeweils durch die Glasfritte G I filtriert, wo nicht gelöste Metallteilchen oder Verunreinigungen zurückblieben.

3.1.3 Organische Reagenzien

Naphthalin und 2,2'-Dipyridyl wurden von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen. Nach Umkristallisieren in absolutem THF erfolgte die Prüfung der Reinheit der Substanzen durch Ermittlung der Schmelzpunkte. Naphthalin: 79°C, 2,2'-Dipyridyl: 7o°C .

3.1.4 Lösungsmittel

Ammoniak wurde in dem Gefäß I (s. S. 2o) über Natrium kondensiert, um Feuchtigkeit und Sauerstoff zu entfernen.

Um THF und HMPT zur Herstellung von Metallösungen verwenden zu können, müssen sie sehr sorgfältig gereinigt werden. THF wurde zunächst über KOH vorgetrocknet, destilliert, weiter mit Natrium am Rückfluß gekocht und erneut destilliert. Nach Zugabe von Natrium und Benzophenon bildete sich die blaue Ketyllösung, von der die jeweils benötigte Menge THF abdestilliert wurde.
Das rohe, gelbliche HMPT (Präparat der Farbwerke Hoechst) mußte zunächst im Vakuum destilliert werden. Dann wurde es mit Lithiumhydrid und Al-Pulver einige Stunden auf 8o°C erwärmt und anschließend im Vakuum destilliert. ($Kp._{1\ Torr}$ 67 - 7o°C).

3.2 Umsetzungen

Sämtliche Umsetzungen wurden in der auf Seite 2o skizzierten Apparatur ausgeführt. Gefäß I, das zur Reinigung des NH_3 diente, wurde natürlich nur beim Arbeiten mit fl.NH_3 als Lösungsmittel benötigt.
Vor jedem Versuch wurde die Apparatur ausgeheizt, evakuiert und mit gereinigtem Stickstoff gefüllt. Die sehr empfindlichen, tief gefärbten Metallösungen (Alkali- und Erdalkalimetalle in fl.NH_3, Alkalimetalle in HMPT, Alkalimetalle mit Naphthalin in THF) wurden jeweils in Gefäß II hergestellt und durch Kippen der Apparatur um die Drehachse in das Gefäß III gegeben. Durch die Glasfritte G I wurden nicht gelöste Stoffe zurückgehalten.
Der als Wirtsgitter vorgesehene Stoff (Graphit, WS_2, MoS_2 oder TiS_2) war im Gefäß III vorgelegt worden und wurde mit Hilfe eines magnetischen Rührstabes mit der Metallösung kräftig gerührt.
Nach erfolgter Reaktion konnte überschüssige Metallösung wieder durch Drehen der Apparatur durch die Glasfritte G I abgesaugt werden.
Die in fl.NH_3 dargestellten Präparate wurden durch Umkondensieren von NH_3 aus dem Gefäß I gewaschen. Dieses wurde so oft wiederholt, bis das NH_3 farblos ablief, d.h. bis überschüssiges Metall entfernt war.
Die in HMPT dargestellten Präparate wurden zunächst mit HMPT gewaschen. Da dieses jedoch einen sehr hohen Siedepunkt besitzt und schlecht im Vakuum bei Zimmertemperatur abgezogen werden konnte, wurde das anhaftende HMPT selbst durch THF entfernt und die Substanzen dann am Ölpumpenvakuum getrocknet.
Die mit Hilfe von Carbanionen-Lösungen des Naphthalins dargestellten Verbindungen wurden mit THF gewaschen und konnten im Vakuum leicht pulverförmig erhalten werden.

Da alle Präparate leicht zersetzlich waren, mußten sie unter Schutzgas (N_2) in Markröhrchen (MR) und Ampullen (Am) abgeschmolzen werden.

3.3 Analysen der dargestellten Präparate

3.3.1 Calciumammingraphitverbindungen

Zur Bestimmung des Calciumgehaltes wurde jeweils eine Probe des Präparates verglüht und das Calcium im Rückstand mit Komplexon III bestimmt.
Eine andere Probe wurde in gekühlte Chromschwefelsäure gegeben und über Nacht stehen gelassen. Hierbei wird die Graphitverbindung aufgeschlossen, das eingelagerte Metall und Ammoniak werden aus Graphitschichten verdrängt und es entsteht eine 1. Stufe des Graphitbisulfats. Aus der Aufschlußlösung wird das NH_3 nach Kjeldahl bestimmt. Das ausgetriebene NH_3 wurde in n/1o HCl aufgefangen und der Überschuß mit n/1o NaOH zurücktitriert.
Aus der Summe von Metall- und Ammoniakgehalt wurde der Rest zu 1oo % als Kohlenstoff berechnet.

3.3.1.1 Mit blauer Ca-NH_3-Lösung dargestellte Verbindungen

Präparat I (Ausgangssubstanz Puritygraphit)

NH_3-Bestimmung:

Einwaage 81,6 mg
Verbrauch 7,9 ml n/1o HCl = 16,5 % NH_3

Ca-Bestimmung:

Einwaage 16o,5 mg
Verbrauch 6,55 ml n/1o Komplexon = 16,4 % Ca

Rest = 67,1 % C

$$[C_{13,7}]Gr^{Ca(NH_3)_{2,4}}$$

Präparat II (Ausgangssubstanz flockengraphit)

NH_3-Bestimmung:

Einwaage 151,o mg
Verbrauch 1o,7 ml n/1o HCl = 12,1 % NH_3

Ca-Bestimmung:

Einwaage 122,8 mg
Verbrauch 4,25 ml n/1o Komplexon = 13, 9 % Ca

Rest = 74, o % C

$$\underline{[C_{17,8}]Gr^{Ca(NH_3)_{2,o}}}$$

Präparat III (Ausgangssubstanz Flockengraphit)

NH_3-Bestimmung:

Einwaage 371,3 mg
Verbrauch 34,7 ml n/1o HCl = 15,9 % NH_3

Ca-Bestimmung:

Einwaage 255,3 mg
Verbrauch 5,5 ml n/1o Komplexon = 8,6 % Ca

Rest =75,5 % C

$$\underline{[C_{29,1}]Gr^{Ca(NH_3)_{4,3}}}$$

Präparat IV (Ausgangssubstanz Puritygraphit)

NH_3-Bestimmung:

Einwaage 9o,7 mg
Verbrauch 7,7 ml n/1o HCl = 14,5 % NH_3

Ca-Bestimmung:

Einwaage 151,2 mg
Verbrauch 2,6 ml n/1o Komplexon = 6,9 % Ca

Rest = 78, 6 % C

$$[C_{38,o}]Gr^{Ca(NH_3)_{4,9}}$$

3.3.1.2 Mit konzentrierter Ca-NH_3-Lösung dargestellte Verbindungen

Präparat I (Ausgangssubstanz Puritygraphit)

NH_3-Bestimmung:

Einwaage 245,7 mg
Verbrauch 24,o ml n/1o HCl = 16,6 % NH_3

Ca-Bestimmung:

Einwaage 127,5 mg
Verbrauch 1o,3 ml n/1o Komplexon = 32,4 % Ca

Rest = 51,o % C

$[C_{5,2}]_{Gr}Ca(NH_3)_{1,2}$

Präparat II (Ausgangssubstanz Puritygraphit)

NH_3-Bestimmung:

Einwaage 252,o mg
Verbrauch 26,5 ml n/1o HCl = 17,9 % NH_3

Ca-Bestimmung:

Einwaage 246,1 mg
Verbrauch 19,25 ml n/1o Komplexon = 31,3 % Ca

Rest = 5o,8 % C

$[C_{5,4}]_{Gr}Ca(NH_3)_{1,3}$

Präparat III (Ausgangssubstanz: Fleischsaurer Kalk)

NH_4-Bestimmung:

Einwaage 290,0 mg
Verbrauch 29,2 ml n/10 HCl = 10,8 % NH_4

Ca-Bestimmung:

Einwaage 190,0 mg
Verbrauch 14,05 ml n/10 Komplexon = 29,6 % Ca
Rest = 55,6 % O

$[Ca_{0,6}]_{2x}Ca(NH_4)_{1,5}$

Präparat IV (Ausgangssubstanz Dauhilfspräparat)

NH_4-Bestimmung:

Einwaage 251,0 mg
Verbrauch 22,7 ml n/10 HCl = 16,7 % NH_4

Ca-Bestimmung:

Einwaage 329,0 mg
Verbrauch 25,55 ml n/10 Komplexon = 31,1 % Ca
Rest = 52,2 % O

$[Ca_{0,6}]_{2x}Ca.NH_4)_{1,5}$

Präparat V (Ausgangssubstanz Flockengraphit)

NH_3-Bestimmung:

Einwaage 90,3 mg
Verbrauch 7,9 ml n/10 HCl = 14,9 % NH_3

Ca-Bestimmung:

Einwaage 147,4 mg
Verbrauch 10,2 ml n/10 Komplexon = 27,7 % Ca

Rest = 57,4 % C

$$[C_{6,9}]_{Gr}Ca(NH_2)_{1,3}$$

2.2.1.2 Analyse des Produktes der Reaktion $[C_{12}]_{Gr}K(NH_2)_2 + CaJ_2$

NH_3-Bestimmung:

Einwaage 48,7 mg
Verbrauch 2,2 ml n/10 HCl = 7,7 % NH_3

K-Bestimmung:

Einwaage 66,0 mg
Auswaage 21,0 mg $K[B(C_6H_5)_4]$ = 3,3 % K

Ca-Bestimmung:

Einwaage 66,0 mg
Verbrauch 1,7 ml n/10 Komplexon = 10,3 % Ca

Rest = 78,3 % C

$$[C_{12}]_{Gr}Ca_{0,47}K_{0,14}(NH_2)_{0,85}$$

3.3.2 Analysen der Alkali-HMPT-Graphitverbindungen

Zur Ermittlung des Alkaligehaltes der Präparate wurden die Substanzen verglüht, und die Metalle im Rückstand flammenphotometrisch bestimmt.
Um das eingelagerte HMPT quantitativ nachweisen zu können, mußten die Graphitverbindungen mit Chromschwefelsäure aufgeschlossen werden. Reduziertes Cr^{3+} wurde wieder zum Chromat oxydiert und das Phosphat als $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$ gefällt[28].
Der Kohlenstoffanteil wurde nach den Ergebnissen der Alkali- und Phosphoranalysen als Rest zu 1oo % berechnet.

3.3.2.1 Lithium-HMPT-Graphitverbindungen

Präparat I

Li-Bestimmung:

Einwaage	:	47o,3 mg		
gefunden Li	:	3,o mg	=	o,64 %

HMPT-Bestimmung:

Einwaage	:	6o9,2 mg		
Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$	:	292,5 mg		
berechnet HMPT	:	213,6 mg	=	35,o6 %
(Rest zu 1oo%) C	:		=	64,3o %

Zusammensetzung: $[C_{58,2}]Gr^{Li(HMPT)_{2,1}}$

Präparat II

Li-Bestimmung:

Einwaage	:	225,0 mg	
gefunden Li	:	1,47 mg =	0,65 %

HMPT-Bestimmung:

Einwaage	:	242,5 mg	
Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$	:	117,9 mg	
berechnet HMPT	:	86,1 mg =	35,50 %
(Rest zu 100%) C	:		63,85 %

Zusammensetzung: $[C_{36,4}]_{Gr}Li(HMPT)_{2,1}$

Präparat III

Li-Bestimmung:

Einwaage	:	148,3 mg	
gefunden Li	:	1,02 mg =	0,69 %

HMPT-Bestimmung:

Einwaage	:	109,2 mg	
Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$	:	54,4 mg	
berechnet HMPT	:	39,7 mg =	36,38 %
(Rest zu 100 %) C	:		62,93 %

Zusammensetzung: $[C_{52,9}]_{Gr}Li(HMPT)_{2,3}$

3.3.2.2 Natrium-HMPT-Graphitverbindungen

Präparat I

Na-Bestimmung:

Einwaage	:	173,0 mg		
gefunden Na	:	3,81 mg	=	2,20 %

HMPT-Bestimmung:

Einwaage	:	273,5 mg		
Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$	:	211,4 mg		
berechnet HMPT	:	154,4 mg	=	56,45 %
(Rest zu 100 %) C	:			41,35 %

Zusammensetzung: $[C_{35,9}]Gr^{Na(HMPT)_{3,3}}$

Präparat II

Na-Bestimmung:

Einwaage	:	318,1 mg		
gefunden Na	:	6,8 mg	=	2,14 %

HMPT-Bestimmung:

Einwaage	:	242,5 mg		
Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$	:	166,1 mg		
berechnet HMPT	:	121,3 mg	=	50,02 %
(Rest zu 100 %) C	:			47,84 %

Zusammensetzung: $[C_{42,8}]Gr^{Na(HMPT)_{3,0}}$

3.3.2.3 Kalium-HMPT-Graphitverbindungen

Präparat I

K-Bestimmung:

Einwaage	:	144,2 mg	
gefunden K	:	5,62 mg =	3,9o %

HMPT-Bestimmung:

Einwaage	:	231,7 mg	
Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$	:	15,22 mg	
berechnet HMPT	:	11,11 mg =	4,8o %
(Rest zu 1oo %) C	:		91,3o %

Zusammensetzung: $[C_{76,2}]_{Gr}K(HMPT)_{o,3}$

Präparat II

K-Bestimmung:

Einwaage	:	161,2 mg	
gefunden K	:	6,o mg =	3,72 %

HMPT-Bestimmung:

Einwaage	:	245,5 mg	
Auswaage $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$	:	11,72 mg	
berechnet HMPT	:	8,56 mg =	3,49 %
(Rest zu 1oo %) C	:		92,79 %

Zusammensetzung: $[C_{81,2}]_{Gr}K(HMPT)_{o,2}$

3.3.3 Metalldichalkogenid-Einlagerungsverbindungen

3.3.3.1 Analysen der WS_2-Verbindungen

Die aus WS_2 dargestellten Verbindungen wurden vorsichtig mit HNO_3 aufgeschlossen. Das ausgefallene WO_3 wurde wieder gelöst und von den vereinigten Lösungen jeweils ein bestimmter Teil zur Schwefel- und Wolframbestimmung verwendet. Beide Elemente wurden gravimetrisch - als $BaSO_4$ bzw. W-Oxinat - bestimmt.
Der Alkaligehalt der Präparate wurde nach Auflösen der Substanzen flammenphotometrisch bestimmt.

Präparat I

K-Bestimmung:

Einwaage	: 183,2 mg		
gefunden K	: 15,27 mg	=	8,3 %

W-Bestimmung:

Einwaage	: 137,8 mg		
(untersucht 1/5 der Lösung)			
Auswaage W-Oxinat	: 5o,56 mg		
gefunden W	: 92,2 mg	=	66,9 %

S-Bestimmung:

Einwaage	: 137,8 mg		
(untersucht 1/5 der Lösung)			
Auswaage $BaSO_4$	: 47,46 mg		
gefunden S	: 32,6 mg	=	23,7 %

Zusammensetzung: $K_{o,59}WS_{2o}$

Präparat II

K-Bestimmung:

Einwaage	: 364,8 mg		
gefunden K	: 29,5 mg	=	8,1 %

W-Bestimmung:

Einwaage	: 488,1 mg		
(untersucht 1/5 der Lösung)			
Auswaage W-Oxinat	: 179,6 mg		
gefunden W	: 327,5 mg	=	67,1 %

S-Bestimmung:

Einwaage	: 488,1 mg		
(untersucht 1/5 der Lösung)			
Auswaage $BaSO_4$	: 166,o mg		
gefunden S	: 114,4 mg	=	23,4 %

Zusammensetzung: $K_{o,57}WS_{2,o}$

Präparat III

Li-Bestimmung:

Einwaage	: 2o3,6 mg		
gefunden Li	: 2o,o mg	=	9,8 %

W-Bestimmung :

Einwaage	: 215,3 mg		
(untersucht 1/5 der Lösung)			
Auswaage W-Oxinat	: 78,31 mg		
gefunden W	: 142,8 mg	=	66,3 %

S-Bestimmung:

Einwaage	: 215,3 mg		
(untersucht 1/5 der Lösung)			
Auswaage $BaSO_4$	: 73,8 mg		
gefunden S	: 5o,7 mg	=	23,5 %

Zusammensetzung: $W + 2\ Li_{1,05}S_{1,o}$

Präparat IV

Na-Bestimmung:

Einwaage	:	187,9 mg	
gefunden Na	:	5o,54 mg	= 26,9 %

W-Bestimmung:

Einwaage	:	3o6,o mg	
(untersucht 1/5 der Lösung)	:		
Auswaage W-Oxinat	:	89,2 mg	
gefunden W	:	162,6 mg	= 53,1 %

S-Bestimmung:

Einwaage	:	3o6,o mg	
(untersucht 1/5 der Lösung)			
Auswaage $BaSO_4$	:	84,o mg	
gefunden S	:	57,7 mg	= 18,8 %

Zusammensetzung: $W + 2\ Na_{2,o}S_{1,o}$

3.3.3.2 Analyse von $K_{o,49}MoS_{1,98}$

Wie bei der analogen WS_2-Verbindung wurde auch dieses Präparat mit HNO_3 gelöst und Molybdän (als Oxinat) sowie Schwefel (als $BaSO_4$) gravimetrisch bestimmt.
Der Kaliumgehalt des Präparates wurde nach Auflösen der Substanz flammenphotometrisch analysiert.

K-Bestimmung:

Einwaage	: 199,o mg		
gefunden K	: 21,53 mg	=	1o,8 %

Mo-Bestimmung:

Einwaage	: 354,7 mg		
(untersucht 1/1o der Lösung)			
Auswaage Mo-Oxinat	: 82,4 mg		
gefunden Mo	: 19o,o mg	=	53,6 %

S-Bestimmung:

Einwaage	: 354,7 mg		
(untersucht 1/1o der Lösung)			
Auswaage $BaSO_4$	: 91,6 mg		
gefunden S	: 125,9 mg	=	35,5 %

Zusammensetzung: $\underline{K_{o,49}MoS_{1,98}}$

3.3.3.3 Analyse von $K_{0,8}TiS_{1,95}$

Der Kalium- und Schwefelgehalt dieser Substanz wurde auf dieselbe Weise wie bei der oben beschriebenen MoS_2-Verbindung ermittelt.
Das Titan wurde als TiO_2 gravimetrisch bestimmt.

K-Bestimmung:

Einwaage	:	115,3 mg	
gefunden K	:	24,21 mg	= 21,0 %

Ti-Bestimmung:

Einwaage	:	67,8 mg	
Auswaage TiO_2	:	38,3 mg	
gefunden Ti	:	22,9 mg	= 33,8 %

S-Bestimmung:

Einwaage	:	87,5 mg	
Auswaage $BaSO_4$	:	281,7 mg	
gefunden S	:	38,7 mg	= 44,2 %

Zusammensetzung: $K_{0,76}TiS_{1,95}$

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, Z.anorg.allg.Chem. 158, 249 (1926)

2) A. Schleede u. M. Wellmann, Z.physik.Chem. Abt. B 18, 1 (1932)

3) W. Rüdorff u. E. Schulze, Z.anorg.allg.Chem. 277, 156 (1954)

4) K. Fredenhagen u. H. Suck, Z.anorg.allg.Chem. 178, 353 (1929)

5) R.C. Asher u. S.A. Wilson, Nature (London) 181, 409 (1958)

6) H.P. Boehm, Vortrag, Tagung deut.keram.Ges., Karlsruhe (1969)

7) A. Hérold, Vortrag, Tagung deut.keram.Ges., Karlsruhe (1969)

8) A. Hérold, Bull.Soc.chim. France 999 (1955)

9) R. Juza u. V. Wehle, Naturwissenschaften 52, 560 (1965)

10) W. Rüdorff, E. Schulze u. O. Rubisch, Z.anorg.allg.Chem. 282, 232 (1955)

11) G. Winter, Dissertation, Tübingen 1966

12) D. Ginderow u. R. Setton, Carbon, 6, 81 (1968)

13) C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain u. J. Golé, C.R.hebd.Seances Acad.Sci. 260, 4503 (1965)

14) G. Grams, Dissertation, Tübingen 1961

15) O. Rubisch, Diplomarbeit, Tübingen 1955

16) R. Taube u. S. Herzog, Z.Chem. 2, 2o8 (1962)

17) H. Normant, Angew.Chem. 79, 1o29 (1967)

18) W. Rüdorff, Chimia (Aarau, Schweiz) 19, 489 (1965)

19) W. Ostertag, Dissertation, Tübingen 1963

2o) M. Müller, Diplomarbeit, Tübingen 1966

21) H. Krebs, Grundzüge der anorganischen Kristallchemie Enke-Verlag, Stuttgart (1968)

22) H.H. Sick, Dissertation, Tübingen 1959

23) T.E. Hogen-Esch u. J. Smid, J.Amer.chem.Soc. 88, 3o7 (1966)

24) H.F. Ebel, Fortsch.chem.Forsch. 12, 387 (1969)

25) W. Biltz, P. Ehrlich u. M. Meisel, Z.anorg.allg.Chem. 234, 97 (1934)

26) K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1958)

27) J. Jander, Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak Bd. I/1, Vieweg-Verlag Braunschweig (1966)

28) L. Erdey, Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse, Budapest (1964)

L E B E N S L A U F

Am 3o. Oktober 1941 wurde ich als Sohn des Molkereimeisters Josef Bayer und dessen Ehefrau Anna, geb. Knittel, in Tübingen geboren.
Von 1947 bis 1951 besuchte ich die Volksschule und trat anschließend in das Uhlandgymnasium in Tübingen ein, wo ich im März 196o das Abitur ablegte.
Im Sommersemester 196o begann ich das Studium der Chemie an der Universität Tübingen. Im Mai 1963 legte ich das Vordiplom und im Mai 1966 das Diplom-Hauptexamen ab.
Danach arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Walter Rüdorff an meiner Diplom- und Doktorarbeit.
Meine Dissertation "Über die Einlagerung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Graphit und Metalldichalkogenide" wurde in der Zeit vom Mai 1967 bis zum November 1969 im Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.
Am 1. November 1967 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren

Dr. E.Bayer, Dr. W.Bues, Dr. H.Hellmann, Dr. G.Kortüm, Dr. H.Krüger, Dr. H.Mauser, Dr. R.Mühleisen, Dr. Eu.Müller, Dr. W.Rüdorff und Dr. W.Schweizer.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681